

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVEAUX MILIEUX ÉLECTROLYTIQUES À BASE DE THIOURÉES CYCLIQUES
AINSI QUE LEURS DISULFURES POUR APPLICATION EN CELLULE
PHOTOVOLTAÏQUE ÉLECTROCHIMIQUE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
DEBBY CORREIA LEDO

DÉCEMBRE 2006

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

*Je puis douter de tout,
je dois même commencer par là
mais je ne puis douter sans penser
et si je pense, il faut que je sois.*

Les Discours de la Méthode, Descartes, XVII^{ème} siècle

REMERCIEMENTS

Tout travail comporte un début, un milieu et une fin, et dans le cadre de ce projet, des gens ont su me conseiller, me guider et m'encourager, et ce, à chacune de ces étapes. Il est important de remercier ces personnes qui ont joué un rôle important tout au long de ma maîtrise.

Sans un directeur de recherche, il est impossible de réaliser des études graduées. C'est donc la personne la plus importante et dans mon cas, c'est la personne qui m'a donné ma première chance en tant que scientifique novice et qui m'a insufflé sa passion pour la science et surtout la recherche. Merci monsieur Marsan!!! Vous m'avez donné la possibilité d'apprendre et de grandir professionnellement, et ce, en toute liberté. Vous avez su faire ressortir mes forces tout en m'apprenant à accepter mes faiblesses. Merci de m'avoir encouragée, accompagnée, écoutée, conseillée; merci pour votre grand cœur et votre dévouement. Merci, mille fois merci!

Je tiens également à remercier mes collègues avec qui j'ai partagé tant de beaux moments et parfois des moments plus difficiles. Merci pour votre aide, les nombreuses discussions (même celles qui n'ont aucun lien avec la chimie) et les nombreux fou rire. Vous êtes des gens formidables. Je tiens à remercier tout particulièrement Amer Hammami pour m'avoir proposé un projet si intéressant. Les choses ne se sont pas toujours bien déroulées entre nous, mais grâce à toi, j'ai appris que j'étais capable de bien plus que je ne le croyais et tu m'as forcée à me dépasser. Pour cela, je te suis reconnaissante. Merci également à Grégory Hersant et Mathieu De Konink qui m'ont montré tout ce que je sais en électrochimie. Merci pour votre patience et l'intérêt que vous avez démontré envers moi. Finalement, un très grand merci à Mathieu Hébert. Grâce à toi, la synthèse organique n'a plus de secret pour moi ou presque, mais disons que j'ai appris à ne plus craindre ce domaine

de la chimie que je considérais comme ma bête noire. Merci également de m'avoir aidée dans mes analyses RMN. Je te remercie de m'avoir accompagnée dans cette belle aventure, de m'avoir encouragée, écoutée et consolée dans les moments plus difficiles. Merci de m'avoir montré à quel point c'est beau l'amour. Si la chimie ne m'aura rien appris, elle m'aura au moins donné la chance de partager ma vie avec une personne aussi exceptionnelle que toi. Je t'aime!

Je tiens également à remercier les techniciennes du département de chimie de l'UQÀM et tout particulièrement Isabelle Cloutier, qui m'a rendu service plus souvent qu'à son tour. J'ai beaucoup apprécié cette aide et nos nombreuses discussions pendant les laboratoires. Je tiens également à remercier Kriss Kowalewski de l'Université Concordia (Science Technical Building) pour la réalisation de la cellule en Teflon qui a servi aux études des gels électrolytiques, ainsi que Cédric Ginard de l'Université de Montréal (département de chimie, service de soufflerie de verre) pour la réalisation de la cellule en cœur qui a servi aux analyses électrochimiques des liquides électrolytiques. Un merci aussi à mes deux correcteurs, monsieur Livain Breau du département de chimie de l'Université du Québec à Montréal ainsi que monsieur Sébastien Robidoux du département de chimie et biochimie de l'Université Concordia.

Finalement, je veux remercier du plus profond de mon cœur mes parents et mon frère. Vous avez toujours été présents pour moi et dans le fond, c'est ce qui compte le plus; ça et l'amour que vous portez pour moi. J'espère que vous êtes fiers de moi, tout comme je le suis de vous. Vous avez immigré au Canada, il y a de cela plusieurs années, afin de donner une meilleure vie à vos enfants et vous avez réussi. Aujourd'hui, cette réussite, je la savoure avec vous, je vous la dois. *Um grande obrigado e muitos beijos!*

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
RÉSUMÉ	xvii
CHAPITRE I.....	1
INTRODUCTION	1
1.1 Généralités	1
1.2 L'énergie solaire et les types de piles solaires	4
1.3 Les électrolytes liquide, polymère et gel	13
1.4 Présentation des différents couples redox étudiés	17
1.5 Objectifs du travail	21
CHAPITRE II	25
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	25
2.1 Synthèses des thiourées cycliques et de leurs disulfures	25
2.1.1 Synthèse des thiourées cycliques (formes réduites).....	25
2.1.2 Synthèse des disulfures (formes oxydées)	28
2.1.3 Caractérisation chimique des thiourées cycliques et des disulfures.....	30
2.2 Préparation des solvants	31
2.2.1 Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	31
2.2.2 Éthylène carbonate-diméthyle carbonate	32
2.3 Préparation des milieux électrolytiques.....	33
2.3.1 Solutions électrolytiques	33
2.3.2 Gels électrolytiques	35
2.4 Mesures électriques et rhéologiques.....	37
2.4.1 Mesure de la conductivité ionique	37
2.4.2 Mesure de la viscosité	42
2.5 Mesures électrochimiques	46

2.5.1	Voltampérométrie cyclique	46
2.5.2	Chronoampérométrie à double saut de potentiel.....	61
2.6	Mesures par spectroscopie UV-visible	66
CHAPITRE III		67
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES		67
3.1	Détermination des structures des thiourées cycliques et des disulfures	67
3.1.1	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN ¹ H et RMN ¹³ C)	67
3.1.1.1	RMN ¹ H et ¹³ C des thiourées cycliques (formes réduites).....	67
3.1.1.2	RMN ¹ H et ¹³ C des disulfures (formes oxydées)	75
3.1.2	Spectroscopie infrarouge.....	82
3.1.2.1	Spectres infrarouges des thiourées cycliques (formes réduites)	84
3.1.2.2	Spectres infrarouges des disulfures (formes oxydées)	89
3.2	Caractérisation des couples redox par voltampérométrie cyclique	93
3.2.1	Étude des électrolytes liquides	93
3.2.1.1	Étude des rapports Red :Ox 1 : 1	96
3.2.1.2	Étude des rapports Red :Ox optimaux	101
3.2.1.3	Étude sur la nécessité des substituants en positions 1 et 3.....	107
3.2.2	Étude des électrolytes gels	109
3.2.2.1	Étude des gels optimaux.....	109
3.2.2.2	Comparaison entre le PVdF et un co-polymère (PVdF-HFP)	118
3.2.3	Électrode de travail : ITO-CoS versus platine.....	120
CHAPITRE IV		125
PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES, RHÉOLOGIQUES ET OPTIQUES		125
4.1	Étude des liquides électrolytiques	125
4.1.1	Mesures de la conductivité ionique.....	125
4.1.2	Mesures de la viscosité et des coefficients de diffusion.....	136
4.2	Études des gels électrolytiques	141
4.2.1	Mesures de la conductivité ionique.....	141
4.3	Analyse UV-visible	146

CHAPITRE V	154
ÉTUDE MÉCANISTIQUE	154
5.1 Quelques notions théoriques.....	154
5.2 Analyses par chronoampérométrie à double saut de potentiel et par VC.....	157
5.3 Mécanismes proposés.....	162
CHAPITRE VI.....	166
CONCLUSION.....	166
6.1 Travaux futurs	170
BIBLIOGRAPHIE.....	172

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Projection de la consommation d'énergie mondiale et américaine (sous l'administration Bush Senior).....	2
Figure 1.2	Comparaison entre la quantité d'énergie consommée annuellement par les humains et le flux annuel d'énergie atteignant la Planète (en 10^{20} kJ).....	4
Figure 1.3	Énergies des bandes (conduction, valence et dopante) et représentation bidimensionnelle d'un semi-conducteur extrinsèque. Exemples (a) du silicium dopé à l'arsenic, soit un semi-conducteur de type n et (b) du silicium dopé au gallium, soit un semi-conducteur de type p.....	6
Figure 1.4	Schéma explicatif du fonctionnement d'une pile Grätzel ou <i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (DSSC).....	8
Figure 1.5	Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque électrochimique dont la configuration est semi-conducteur de type n A/A ⁺ cathode de verre conducteur (ITO).....	10
Figure 1.6	Schéma démontrant la solvation et la conduction d'un cation alcalin dans un électrolyte polymère à base de POE.....	15
Figure 1.7	Structure moléculaire des formes réduite et oxydée du couple redox T ⁻ /T ₂	18
Figure 1.8	Structure moléculaire des formes réduites et oxydées de différents couples redox ayant fait l'objet d'une demande de brevet provisoire : (a) et (b) composés de la famille des thiolates, (c) et (d) composés de la famille des thiourées et (e) composé de la famille des ylures de soufre.....	19
Figure 1.9	Schéma présentant le système redox étudié dans ce travail, soit une thiourée cyclique (forme réduite) et son disulfure (forme oxydée).....	20
Figure 1.10	Structure moléculaire des couples redox étudiés dans le cadre de ce projet. (a) Couple A, (b) couple B, (c) couple C et (d) couple D.....	22
Figure 1.11	Structure moléculaire et propriétés des deux solvants utilisés pour l'étude électrochimique des solutions et gels électrolytiques préparés dans ce travail : (a) bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, ou EMITFSI et (b) éthylène carbonate/diméthyle carbonate ou EC-DMC.....	23

Figure 2.1	Réaction de synthèse des thiourées cycliques étudiées dans ce travail : 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione (IIIa), 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (IIIb), 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione (IIIc) et 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione (IIId).....	25
Figure 2.2	Représentation du mécanisme probable associé à la synthèse des thiourées cycliques.....	27
Figure 2.3	Réaction d'oxydation des thiourées cycliques en vue d'obtenir leur disulfure : produit d'oxydation de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione (Va), de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (Vb), de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione (Vc) et de la 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione (Vd).....	28
Figure 2.4	Représentation de la première étape d'une oxydation au Br_2 d'une thiourée linéaire qui est en accord avec l'ajout de 1 équivalent de brome plutôt que $\frac{1}{2}$ équivalent comme l'indiquerait la stoechiométrie.....	29
Figure 2.5	Présentation de la première étape de synthèse du sel fondu à température ambiante, soit la formation du EMI^+I^-	32
Figure 2.6	Circuit équivalent de Randles pour une cellule électrochimique simple.....	39
Figure 2.7	Représentation de l'impédance en fonction de la fréquence angulaire, ω , (a) par le graphique de Bode et (b) par le graphique de Nyquist.....	40
Figure 2.8	(a) Microcellule de conductivité utilisée pour les solutions électrolytiques et (b) montage employé pour mesurer la résistance des électrolytes gels.....	41
Figure 2.9	(a) Conductivité (σ) et rapport C/η en fonction de la concentration, et (b) conductivité en fonction de la viscosité (η) pour différents électrolytes à une concentration de 1 M dans différents solvants : (\square) électrolytes 1 : 1 : NaBr, NaCl, NaSCN, AgNO_3 , NaNO_3 , LiCl, acétate de sodium et NaH_2PO_4 , et (O) électrolytes 2 : 1 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MgCl_2 , CoCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 et tartrate de sodium.....	45
Figure 2.10	Courbe du potentiel d'électrode en fonction du temps caractéristique de la voltampérométrie cyclique.....	47
Figure 2.11	Voltampérogramme cyclique à une électrode de platine pour une solution aqueuse de ferricyanure/ferrocyanure de potassium 5 mM dans KCl 1 M pour le cinquième cycle à une vitesse de balayage de 5 mV/s (expérience réalisée durant ce projet, basée sur la référence 45).....	48
Figure 2.12	Modèle de double couche de Stern qui inclut ceux de Helmholtz et de Gouy-Chapman (illustration basée sur celle présentée par Bard et Faulkner).....	50

Figure 2.13	(a) Voltampérogramme cyclique pour une solution aqueuse du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et (b) profil correspondant de la concentration de la solution adjacente à la surface de l'électrode en fonction de la distance pour les espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	53
Figure 2.14	Montage électrochimique utilisé pour l'étude des électrolytes liquides par voltampérométrie cyclique : (i) électrode de travail (Pt) ; (ii) électrode de référence (pseudo-référence, Ag) ; (iii) électrode auxiliaire (Pt).....	58
Figure 2.15	Montage électrochimique utilisé pour l'étude des électrolytes gels par voltampérométrie cyclique.....	60
Figure 2.16	Réponse du courant en fonction du temps lors d'une chronoampérométrie à double saut de potentiel.....	62
Figure 2.17	Courbe représentant un système $\text{O} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{R}$ limité uniquement par la diffusion.....	63
Figure 3.1	Spectres RMN ¹ H des thiourées cycliques étudiées, soit (a) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.....	68
Figure 3.2	(a) Spectre RMN ¹ H théorique de l'imidazole, (b) structure de l'imidazole et (c) exemple d'une thiourée cyclique (1,3-diéthylimidazolidine-2-thione) contaminée par l'imidazole.....	71
Figure 3.3	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC, TBAP 0,3 M contenant le couple redox 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione/disulfure et différentes quantités d'imidazole à une vitesse de balayage de 50 mV/s	72
Figure 3.4	Spectres RMN ¹³ C des thiourées cycliques étudiées, soit (a) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.....	73
Figure 3.5	Spectres RMN ¹ H des disulfures étudiés, soit (a) disulfure de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) disulfure de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) disulfure de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) disulfure de la 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.....	76
Figure 3.6	Spectres RMN ¹³ C des disulfures étudiés, soit (a) disulfure de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) disulfure de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione.....	81

Figure 3.7	Représentation schématisée de quelques modes de vibrations.....	84
Figure 3.8	Spectres infrarouges des quatre thiourées cycliques étudiées, soit (a) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.....	86
Figure 3.9	Spectres infrarouges des quatre disulfures étudiés, soit (a) disulfure de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) disulfure de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) disulfure de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) disulfure de la 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.....	90
Figure 3.10	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M et le couple redox A en proportion Red :Ox de 1 :1, à différentes vitesses de balayage.....	94
Figure 3.11	Courbes du (a) courant anodique et (b) courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le couple redox A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.....	95
Figure 3.12	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI, et contenant les couples redox A, B, C et D en proportion Red :Ox de 1 :1, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	96
Figure 3.13	Diagramme de niveaux d'énergie : (a) avant l'établissement de la jonction semi-conducteur de type n » électrolyte contenant un couple redox qui ne convient pas au semi-conducteur; (b) après l'établissement de la jonction et sous illumination. E_{IOx} et E_{IRed} représentent, respectivement, l'énergie des niveaux vides des espèces oxydées et celle des niveaux remplis d'électrons des espèces réduites.....	98
Figure 3.14	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt comparant les résultats obtenus dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M et EMITFSI pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D. Rapports Red :Ox de 1 :1 et vitesse de balayage de 50 mV/s.....	100
Figure 3.15	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M contenant le couple redox A avec différents rapports Red :Ox. Vitesse de balayage : 50 mV/s.....	102
Figure 3.16	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI contenant les couples redox A, B, C et D dont les rapports Red :Ox sont optimaux, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	104

Figure 3.17	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M comparant les rapports Red :Ox de 1 :1 des couples redox A, B, C et D avec celui d'un système thiourée cyclique/disulfure non-substitué, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	108
Figure 3.18	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt pour un gel composé du mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M et contenant le couple redox A dans un rapport Red :Ox de 1,75 :1 et différents pourcentages de polymère (PVdF), à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	110
Figure 3.19	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt pour les gels optimaux (rapport Red :Ox et pourcentage de polymère) des quatre couples redox étudiés dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	112
Figure 3.20	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt comparant les résultats obtenus pour les solutions électrolytiques optimales avec les gels correspondants optimaux (PVdF) dans les deux solvants pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	115
Figure 3.21	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt pour les gels optimaux préparés avec du PVdF et du PVdF-HFP, et contenant le couple redox A dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI. Vitesse de balayage 50 mV/s.....	119
Figure 3.22	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) comparant les résultats obtenus lorsque l'électrode de travail est constituée de Pt ou de ITO-CoS pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D. Les rapports Red :Ox optimaux dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M ont été utilisés. Vitesse de balayage : 50 mV/s.....	122
Figure 3.23	Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) comparant les résultats obtenus lorsque l'électrode de travail est constituée de Pt ou de ITO-CoS pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D. Les rapports Red :Ox optimaux dans EMITFSI ont été utilisés. Vitesse de balayage : 50 mV/s.....	124
Figure 4.1	Diagramme de Nyquist du système 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione/disulfure (couple redox B) dans un rapport Red :Ox 1 :1, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, à des températures de 20, 40, 60 et 80 °C.....	128
Figure 4.2	Représentation d'Arrhenius pour le système 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione/disulfure (couple redox A) dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, pour différents rapports Red :Ox.....	132

Figure 4.3	Linéarisation des courbes de conductivité suivant la relation de Vogel-Tamman-Fulcher pour le système 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione/disulfure (couple redox A) dans EMITFSI, pour différents rapports Red :Ox.....	134
Figure 4.4	Courbe d'impédance observée pour un gel électrolytique chauffé à une température supérieure à 60 °C.....	143
Figure 4.5	Représentation schématique des pertes possibles par réflexion et diffusion lorsqu'un faisceau lumineux passe à travers une cellule de verre contenant soit un solvant ou un analyte.....	148
Figure 4.6	Spectres UV-visible pour le système composé de (a) I ₂ , (b) la forme oxydée A et (c) la forme réduite A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.....	149
Figure 4.7	Graphiques de l'absorbance en fonction de la concentration pour (a) I ₂ , (b) la forme oxydée A et (c) la forme réduite A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.....	151
Figure 4.8	Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode de Pt immergée dans des solutions électrolytiques à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M comparant (a) le couple redox A avec I ₂ 50 mM et (b) le couple redox B avec I ₂ 100 mM, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	153
Figure 5.1	Représentation schématique (a) d'un saut de potentiel et (b) de la réponse en courant lors d'une étude par chronoampérométrie. τ représente le temps de relaxation.....	157
Figure 5.2	Courbe du courant en fonction du temps représentant les sauts de potentiel pour (a) la forme réduite A 50 mM et (b) la forme oxydée A 50 mM, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, pour $\tau = 2, 5, 10, 15, 50$ et 100 s.....	159
Figure 5.3	Courbes de la fonction du courant ($I_p/v^{1/2}$) en fonction de la vitesse de balayage v pour (a) les courants anodiques (réaction d'oxydation) et (b) les courants cathodiques (réaction de réduction) pour le couple redox A dans un rapport Red :Ox 1 :1 dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.....	161
Figure 5.4	Courbe du rapport des courants ($-I_p/I_{p_a}$) en fonction de la vitesse de balayage pour le couple redox A dans un rapport Red :Ox 1 :1 dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.....	161
Figure 5.5	Mécanisme proposé pour l'oxydation d'une thiourée cyclique.....	162
Figure 5.6	Séquence réactionnelle de l'hydrolyse du disulfure suite à l'oxydation du monomère (thiourée cyclique).....	163

Figure 5.7	Séquence réactionnelle de l'hydrolyse du radical monomérique.....	164
Figure 5.8	Mécanisme proposé pour la réduction d'un disulfure.....	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Composition des solutions électrolytiques préparées avec les quatre couples redox pour des rapports Red :Ox différents.....	34
Tableau 2.2	Rapports Red :Ox optimaux dans les deux solvants étudiés pour chaque couple redox.....	36
Tableau 2.3	Caractéristiques et relations mathématiques des systèmes réversible, quasi-réversible et irréversible.....	55
Tableau 2.4	Classification des mécanismes de réactions électrochimiques les plus courants.....	64
Tableau 2.5	Potentiels appliqués lors de la chronoampérométrie à double saut de potentiel.....	65
Tableau 3.1	Données spectrales des thiourées cycliques étudiées.....	88
Tableau 3.2	Données spectrales des disulfures étudiés.....	92
Tableau 3.3	Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.13.....	97
Tableau 3.4	Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.16 (couple A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M).....	103
Tableau 3.5	Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.17.....	105
Tableau 3.6	Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.20.....	112
Tableau 3.7	Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.21.....	116
Tableau 3.8	Paramètres électrochimiques (couple redox A) des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.22.....	119
Tableau 4.1	Conductivités ioniques des différents milieux électrolytiques liquides déterminées à quatre températures.....	129

Tableau 4.2	Énergies d'activation de conductivité et constantes σ_0 pour les milieux électrolytiques liquides.....	133
Tableau 4.3	Pseudo-énergies d'activation et constantes A pour les milieux électrolytiques à base de EMITFSI.....	135
Tableau 4.4	Viscosités des milieux électrolytiques liquides optimaux déterminées à quatre températures.....	137
Tableau 4.5	Coefficients de diffusion des espèces réduites (D_R) et oxydées (D_O) des milieux électrolytiques liquides étudiés à 22 °C.....	140
Tableau 4.6	Conductivités ioniques des gels électrolytiques à base des liquides optimaux déterminés à trois températures.....	142
Tableau 4.7	Coefficients de diffusion des espèces réduites (D_R) et oxydées (D_O) des gels électrolytiques à base des liquides optimaux étudiés à 22 °C.....	145
Tableau 4.8	Absorptivité molaire à quatre longueurs d'onde des milieux étudiés.....	151
Tableau 5.1	Résultats obtenus lors des analyses par chronoampérométrie à double saut de potentiel des espèces réduites du couple redox A (50 mM) dans EC-DMC avec TBPA 0,3 M.....	160

RÉSUMÉ

Avec les problèmes environnementaux de plus en plus importants et la hausse de la demande en produits dérivés du pétrole qui a contribué, entre autres, à l'augmentation du prix de l'essence (loi de l'offre et de la demande), il est important d'explorer d'autres sources d'énergie. Dans notre laboratoire, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique via un effet photovoltaïque attire particulièrement notre attention. L'objectif principal de ce projet est l'étude de milieux électrolytiques liquides ou gels contenant un couple redox dont la forme réduite est une thiourée cyclique avec, en positions 1 et 3, un groupement électrodonneur (CH_3 , CH_2CH_3 ou $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); la forme oxydée est le disulfure correspondant. Les propriétés électrochimiques, électriques et rhéologiques de ces milieux permettent de suggérer celui qui serait le plus approprié pour une application dans une cellule photovoltaïque électrochimique.

En modifiant la nature du substituant en positions 1 et 3, quatre couples redox ont été étudiés, soit le 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox A), le 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox B), le 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox C) et le 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox D). La quantité de forme réduite par rapport à celle de la forme oxydée (rapport Red :Ox) a été optimisée dans deux solvants, soit le mélange éthylène carbonate-diméthyle carbonate (EC-DMC) contenant un sel support et le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI). À température ambiante, il a été démontré que les densités de courant de pics anodique et cathodique associées aux milieux électrolytiques préparés dans le mélange de solvants EC-DMC avec sel support sont plus élevées que celles associées aux milieux à base de EMITFSI. La viscosité importante du EMITFSI est probablement responsable des moins bonnes densités de courant observées. À température ambiante, un solvant peu visqueux, comme le mélange EC-DMC, donne des milieux électrolytiques plus conducteurs. Par contre, en augmentant la température du milieu, c'est plutôt un solvant possédant une faible pression de vapeur (EMITFSI) qui donne les conductivités ioniques les plus grandes. Dans ce travail, la contribution du solvant aux valeurs de conductivité des milieux électrolytiques est très importante. Les analyses ont montré que, même si la viscosité du liquide ionique EMITFSI (~ 15 cP à 55°C) diminue grandement lorsque la température augmente, elle reste toujours supérieure à celle du mélange EC-DMC (~ 1 cP à 55°C). Les caractérisations électrochimiques indiquent que la différence de potentiel entre les pics cathodique et anodique augmente en passant du couple A au couple D dans un même solvant (augmentation de volume des molécules redox), sauf pour ce dernier dans EMITFSI qui montre une valeur inférieure à celle du couple A. Par ailleurs, les densités de courants de pics sont plus faibles pour le couple D, et ce, dans les deux solvants étudiés, démontrant encore une fois l'effet d'espèces redox plus volumineuses (encombrement stérique accru) sur

la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction. Pour tous les couples redox, il a été observé que la réaction de réduction est beaucoup plus difficile que la réaction d'oxydation. Ce travail a montré que le couple redox A est globalement le plus intéressant puisqu'il présente des résultats similaires aux autres couples redox (sauf D), et ce, même s'il est deux fois moins concentré.

Des gels électrolytiques ont été préparés en incorporant les solutions optimales dans 5 % à 12,5 % de poly(difluorure de vinylidène), PVdF. Le but était d'obtenir un gel qui ne soit pas trop dur ni trop mou. Les résultats électrochimiques des gels à base de EMITFSI sont généralement similaires à ceux des solutions électrolytiques correspondantes. Cela suggère que la matrice polymérique agit comme une cage, et ne sert qu'au bon maintien mécanique du milieu électrolytique, sans qu'il n'y ait d'interactions entre le polymère et le solvant et/ou le couple redox. Toutefois, ces gels se liquéfient à partir d'une température de 40 °C. L'emploi d'un copolymère ramifié, comme le poly(difluorure de vinylidène)-hexafluoropropylène ou PVdF-HFP, induit des propriétés électrochimiques qui sont moins intéressantes, suggérant que le copolymère interagit avec le solvant et/ou le couple redox.

La voltampérométrie cyclique a permis de proposer que la réaction d'oxydation des thiourées cycliques suit un mécanisme EC (électrochimique-chimique) alors que la réaction de réduction des disulfures suivrait plutôt un mécanisme ECE (électrochimique-chimique-électrochimique).

Mots clés : Cellule photovoltaïque électrochimique (CPE), pile solaire, couple redox, milieu électrolytique, voltampérométrie cyclique, électrochimie.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Il est difficile d'aborder la question de l'énergie sans faire un lien direct avec l'environnement et tous les problèmes qui y sont reliés. Les besoins énergétiques liés à l'industrialisation ont non seulement contribué à une forte croissance économique, mais aussi à une demande en énergie de plus en plus importante. Les problèmes environnementaux qui préoccupent tant la société d'aujourd'hui, et probablement celle de demain, sont directement reliés à cette hausse de la demande en énergie. Ainsi, des incidents comme des déversements de pétrole, des inondations de terrain (destruction de la faune et de la flore de la région concernée), la pollution de l'atmosphère et des eaux, et l'accumulation de CO₂ et autres gaz à effet de serre (GES), sont couramment dénoncés par la population ou rapportés par les médias. Un besoin urgent se fait sentir quant à la nécessité de trouver d'autres sources d'énergie qui sont non polluantes, renouvelables et non destructrices de la faune et de la flore. Il se trouve que la majeure partie de l'énergie consommée provient de ressources naturelles, comme le pétrole et le gaz naturel, voire même le charbon, et que celles-ci commencent à manquer.¹ La figure 1.1 montre que la consommation énergétique de la population mondiale était de $3,7 \times 10^{17}$ kJ en 1990, ce qui représente le triple de la consommation de 1960. Aussi, ce graphique prévoit une constante augmentation de la demande énergétique, de l'ordre de 2,2 % annuellement jusqu'en 2010, sans qu'il y ait de grandes avancées pour développer des énergies renouvelables.

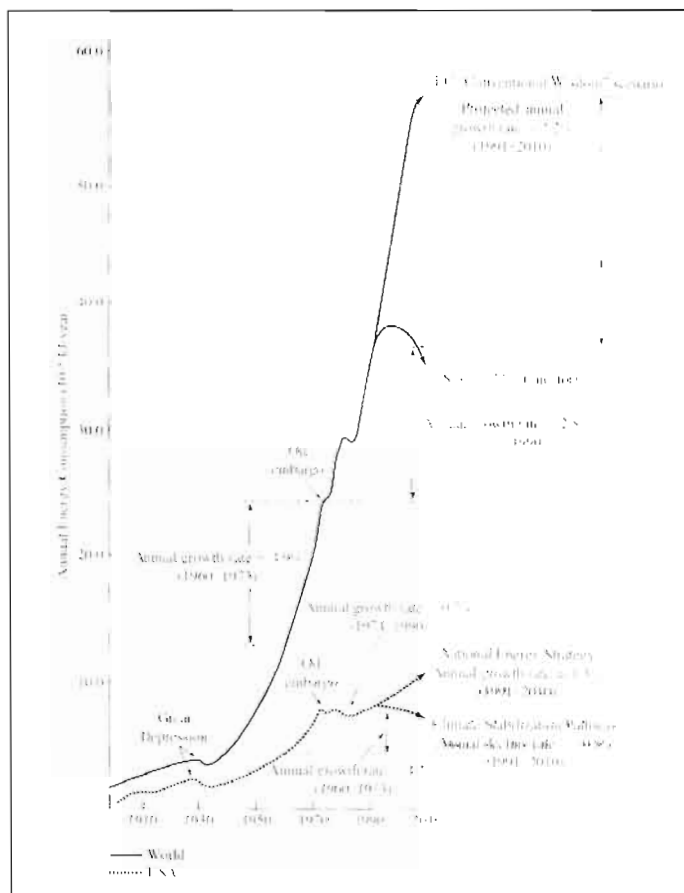


Figure 1.1 Projection de la consommation d'énergie mondiale et américaine (sous l'administration Bush Senior).¹

Il serait facile de sortir d'autres statistiques de ce genre, mais il est préférable de mentionner les efforts qui sont mis afin de renverser la situation. L'adoption du Protocole de Kyoto est un excellent exemple de solutions apportées afin de réduire l'émission des GES et la pollution atmosphérique. La Canada, tout comme les 160 autres pays membres de la *Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC)*, a signé à Kyoto, en décembre 1997, un accord international portant sur la réduction des gaz à effet de serre visant ainsi la réduction des effets des changements climatiques. Ce n'est toutefois que le 16 février 2005 qu'il a réellement été amendé au Canada. Pour ce qui est de notre pays, celui-ci s'engage donc à réduire de 6% ses émissions par rapport au niveau de 1990, et ce, entre 2008 et 2012.² Il ne faut surtout pas prendre la signature du Protocole de Kyoto à la légère. En effet, le Canada doit présenter au Secrétariat de la CCNUCC le Rapport

d'Inventaire National (RIN) et les tableaux de format préconçu à partir de 1990 et les années subséquentes, et ce, une fois par année.² Malgré les efforts du gouvernement canadien, visiblement mis en veilleuse depuis l'élection du gouvernement Harper, il reste encore beaucoup de travail à réaliser avant d'atteindre cet objectif dont le retard se fait déjà sentir. Plusieurs solutions à court et à long terme sont déjà envisagées et/ou à l'étude. Mais concentrons-nous sur des sources d'énergie qui sont dites renouvelables et qui ne sont pas exploitées à leur plein potentiel.

Les énergies éolienne, nucléaire, hydroélectrique (dont l'énergie marée motrice) et solaire sont quelques exemples de sources d'énergie qui sont moins polluantes et renouvelables, et qui pourraient remplacer ou qui remplacent déjà les ressources naturelles. Elles comportent toutes leurs avantages ainsi que leurs inconvénients. L'énergie éolienne est très intéressante puisqu'elle est renouvelable, non polluante, commercialement viable et présente un potentiel économique très intéressant. Une éolienne moderne, c'est-à-dire de 1 à 2 MW, peut subvenir aux besoins énergétiques de 200 à 600 maisons. Toutefois, elle comporte plusieurs inconvénients : l'exploitation d'éoliennes nécessite de grandes surfaces territoriales et la production énergétique est dépendante de plusieurs paramètres que l'homme ne peut contrôler, comme la vitesse des vents, la température, la pression atmosphérique et l'altitude. De plus, la taille et la hauteur de l'éolienne influencent également son efficacité énergétique. L'énergie nucléaire est une autre alternative intéressante. Toutefois, les déchets radioactifs produits par les centrales nucléaires sont un argument suffisant pour reconsidérer cette source d'énergie comme la plus intéressante à long terme et ce, même si plusieurs pays, comme la France, l'utilisent comme source première d'énergie. De plus, un bris au niveau du réacteur peut s'avérer catastrophique : le désastre de Tchernobyl, le 26 avril 1986, en est la preuve. Quant à l'énergie hydroélectrique, celle-ci est de plus en plus exploitée dans les régions où les rivières et les cours d'eau sont nombreux, comme par exemple au Québec. Quoique non polluante en soi et renouvelable, elle n'est pas sans compter certains désavantages. En effet, l'exploitation de cette énergie nécessite l'emploi d'un barrage. C'est la construction de ce barrage qui pose particulièrement problème et cela nécessite l'inondation d'un grand territoire, ce qui implique l'expropriation de plusieurs personnes, sans compter la destruction de la faune et de la flore de la région. L'écosystème se voit

grandement toucher et ce, non seulement dans la région inondée, mais également dans toutes les régions avoisinantes. Bref, ce sont plutôt les installations hydroélectriques qui sont sources de problèmes ici. Finalement, l'énergie solaire est une source qui est non polluante et renouvelable, comme celles mentionnées ci-dessus, mais pour plusieurs raisons elle n'est pas exploitée à son plein potentiel.

1.2 L'énergie solaire et les types de piles solaires

Il est intéressant de comparer la consommation énergétique des êtres humains avec le flux énergétique massif et constant qui atteint la Terre. La figure 1.2 présente un résumé de cela et il y est possible d'observer que seulement une infime quantité d'énergie provient de sources dites non solaires, soit l'énergie marée motrice et géothermique. Il est donc possible d'observer que la grande majorité de l'énergie retrouvée sur la Terre provient directement ou indirectement du Soleil. Le Soleil irradie environ $1,17 \times 10^{31}$ kJ et seulement $54,4 \times 10^{20}$ kJ atteignent notre Planète.

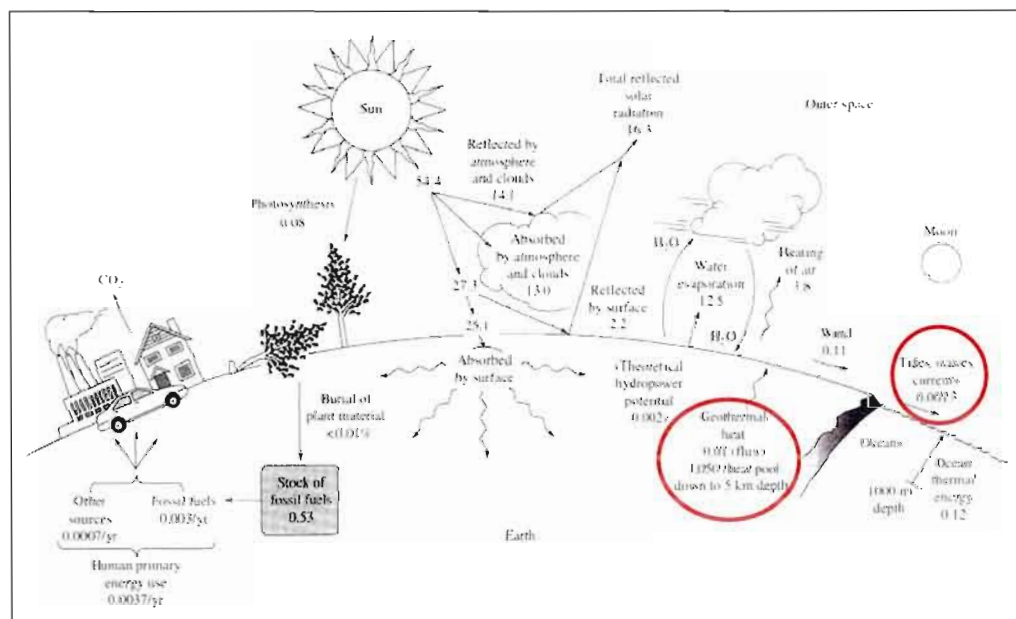


Figure 1.2 Comparaison entre la quantité d'énergie consommée annuellement par les humains et le flux annuel d'énergie atteignant la Planète (en 10^{20} kJ).¹

De cette quantité, 30 % est directement réfléchi vers l'espace et le reste est absorbé par la Terre ou son atmosphère.¹ La lumière solaire est alors transformée, entre autres, en chaleur. Il est donc possible de constater que l'énergie solaire est grandement perdue et surtout utilisée par la Nature.

Il a déjà été mentionné que l'énergie solaire peut être convertie en chaleur ou énergie thermique, mais elle peut également être transformée directement en électricité via l'effet photovoltaïque. De façon générale, l'effet photovoltaïque consiste en la production et le transport d'électrons (e^-) et de trous (h^+) sous l'effet de la lumière, et ce, dans un matériau dit semi-conducteur. C'est Becquerel, en 1839, qui est le premier chercheur à décrire ce qu'est l'effet photovoltaïque et qui présente une pile capable de produire un courant lorsqu'elle est illuminée.³ Puis, plusieurs années plus tard, soit en 1875, l'Académie des Sciences de Berlin se voit présenter un article sur l'effet photovoltaïque dans un semi-conducteur par Werner Von Siemens.⁴ Deux années plus tard, les chercheurs Adams et Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium (Se).⁵ Par contre, cette théorie reste toujours quelque chose d'extraordinaire et d'inusité et ne sort pas du cadre des laboratoires de recherche avant la Seconde Guerre Mondiale. Ainsi, ce n'est qu'en 1954 que Pearson et Fuller (et peut-être même Chapin) présentent la première pile solaire à haut rendement de conversion, soit 8 %.⁶ La même année, les premiers satellites alimentés par des cellules photovoltaïques sont envoyés dans l'espace. Près de vingt ans plus tard, soit en 1973, la première maison alimentée par des piles solaires est construite en Allemagne et en 1983, une voiture comportant un système photovoltaïque parcourt près de 4000 km.⁴

Revenons à la pile solaire de Pearson et Fuller. L'effet photovoltaïque est obtenu en mettant en jonction deux semi-conducteurs de silicium, un de type n et un de type p. La figure 1.3 présente ces deux types de semi-conducteurs. Ainsi, sans le milieu contenant les éléments dopants, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est trop importante pour qu'il y ait transfert d'électrons aisé de la première à la seconde bande. Il est donc possible de favoriser ce transfert d'électrons en dopant le semi-conducteur. Si l'élément dopant est déficitaire en électrons par rapport au silicium (cas du gallium), il

peut former un niveau étroit (appelé niveau accepteur, d'énergie E_A) près de la bande de valence. Ce niveau accepte les électrons de la bande de valence, créant ainsi des trous positifs qui sont mobiles ; le matériau devient alors un semi-conducteur de type p. Par contre, si l'élément dopant est riche en électrons par rapport au matériau hôte (cas de l'arsenic), il va former un niveau étroit (appelé niveau donneur, d'énergie E_D) près de la bande de conduction et va lui donner ses électrons. C'est donc un semi-conducteur de type n qui est obtenu dans ce cas puisque ce sont les électrons qui sont mobiles.^{7,8}

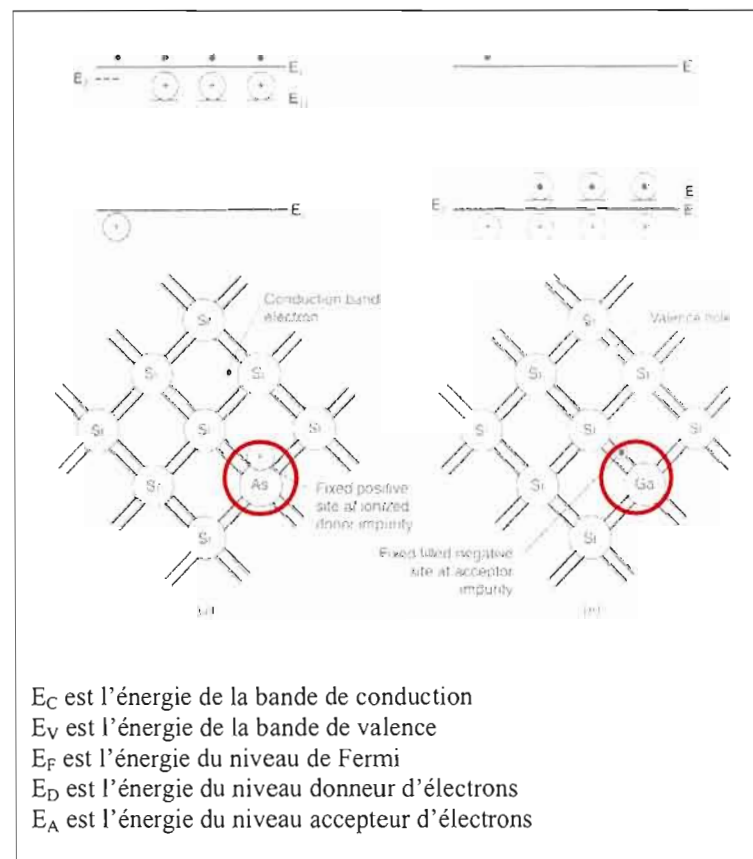


Figure 1.3 Énergies des bandes (conduction, valence et dopante) et représentation bidimensionnelle d'un semi-conducteur extrinsèque. Exemples (a) du silicium dopé à l'arsenic, soit un semi-conducteur de type n et (b) du silicium dopé au gallium, soit un semi-conducteur de type p.⁸

Les piles à jonction p-n comportent toutefois quelques désavantages, comme une étape préliminaire de dopage dans le cas du silicium. L'interdiffusion des porteurs de charge majoritaires entre le semi-conducteur de type n et celui de type p, nécessaire à l'établissement d'une jonction de bonne qualité, demande l'emploi de températures élevées. Il importe de mentionner que 90 % des piles solaires vendues sur le marché mondial sont à base de silicium cristallin (jonction p-n), dont le rendement modulaire est de l'ordre de 15 %.⁹ Toutefois, ces piles solaires présentent certains désavantages, tels :

- (i) un coût de fabrication élevé. Si le choix d'un silicium très pur est fait, il est fort probable que des problèmes d'approvisionnement surviennent. De plus, ce coût élevé provient du fait qu'en raison d'un faible coefficient d'absorption de la lumière visible, une épaisseur de l'ordre de 200 μm est nécessaire.
- (ii) un rendement qui diminue lorsque la température augmente ;
- (iii) un photovoltage limité de l'ordre de 0,7 V ;
- (iv) ce sont des dispositifs rigides et cassants.

Il existe d'autres types de piles solaires (cellules photovoltaïques) qui ne font pas intervenir une jonction entre deux semi-conducteurs. À titre d'exemple, la figure 1.4 présente une pile qui sera bientôt commercialisée, soit la pile Grätzel appelée aussi pile sensibilisée par un colorant ou *Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)*. Lorsque ce type de pile est illuminé, le colorant (souvent un complexe inorganique à base de ruthénium ancré à la surface des nanoparticules de TiO_2) absorbe la lumière visible et libère des électrons qui vont se rendre dans un état excité (S^*) avant d'être injectés dans la bande de conduction du TiO_2 qui joue le rôle d'anode. Par un circuit externe, ces mêmes électrons vont ensuite se rendre à la cathode, généralement constituée d'un verre conducteur recouvert d'un film mince de platine. C'est ce passage qui produit de l'énergie électrique. L'électrode de TiO_2 recouverte du colorant est mise en contact avec un milieu électrolytique qui contient un médiateur (bien souvent le couple redox I^-/I_3^-). Les espèces réduites I^- vont s'oxyder pour former I_3^- en donnant leurs électrons au colorant qui a maintenant un état d'oxydation différent (S^+) pour le régénérer. Par la suite, les espèces I_3^- diffusent vers la cathode où elles sont réduites par les électrons provenant du circuit externe pour régénérer les espèces I^- . Le processus entier recommence pour produire de l'électricité en continu.¹⁰ Le rendement des piles Grätzel peut

atteindre 10,4 % en cellule et environ 7 % en module.¹¹ Ce type de pile comporte également des désavantages. Tout d'abord, l'électrolyte est très coloré et très corrosif vis-à-vis plusieurs métaux (Ag, Ni, Au) et donc le contact électrique. Ceci oblige donc une illumination de la pile par l'arrière de l'anode. De plus, la cathode est souvent composée d'un catalyseur de platine qui augmente le coût de la pile et rend la cathode relativement opaque. Des problèmes au niveau du colorant peut également avoir lieu, car ce dernier peut se dégrader, ce qui conduit, à long terme, à une instabilité de la pile. Finalement, les piles Grätzel possèdent un photovoltage limité qui est de l'ordre de 0,7 V et lors de sa fabrication des problèmes de scellage peuvent survenir.

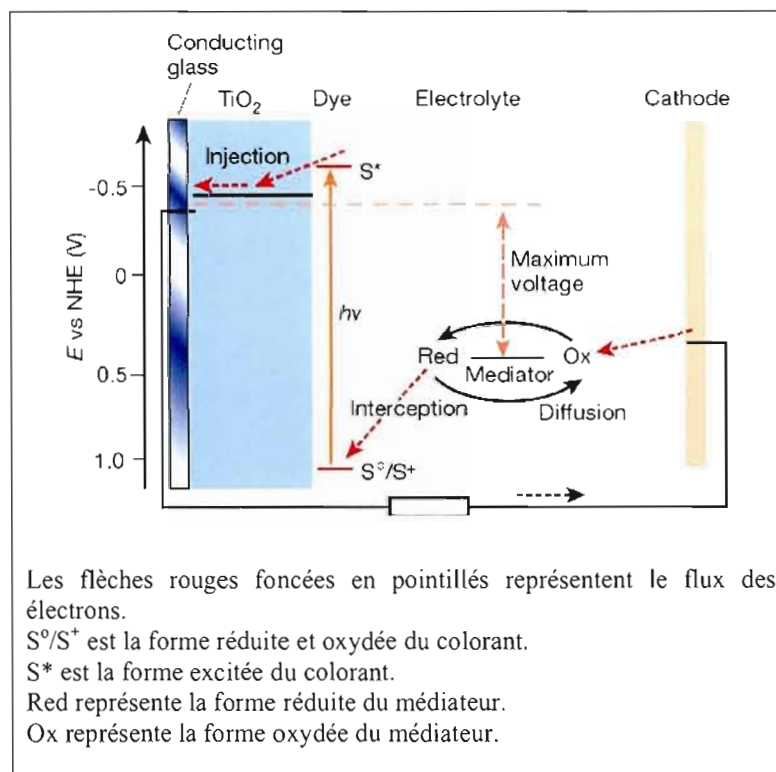


Figure 1.4 Schéma explicatif du fonctionnement d'une pile Grätzel ou *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC).¹¹

En 1975, Gerischer a proposé que contrairement aux jonctions p-n, une barrière de potentiel est établie instantanément lorsqu'un matériau semi-conducteur est mis en contact avec un milieu électrolytique.¹² D'ailleurs, en 1976, Gerischer et Goberecht proposent la première cellule photovoltaïque électrochimique (CPE) : $n\text{-CdSe}||\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}||\text{verre recouvert d'une couche mince de SnO}_2 \text{ dopé}$.¹³ Le problème de cette cellule, qui présente un rendement de l'ordre de 5 %, c'est que le couple redox est utilisé en milieu aqueux et que le semi-conducteur peut réagir avec les trous photogénérés, ce qui cause la corrosion du CdSe sous illumination. Ainsi, des ions Cd^{2+} passent en solution et une couche résistive de sélénium se retrouve à la surface du semi-conducteur, causant l'arrêt de la pile. Les cellules photovoltaïques électrochimiques développées de nos jours emploient un milieu non aqueux. Voici quelques avantages de ce type de dispositif qu'il est utile de mentionner afin de bien comprendre l'importance des recherches présentes et futures dans ce domaine :

- (i) la jonction entre le semi-conducteur et le milieu électrolytique est établie spontanément;
- (ii) la géométrie de la jonction est telle que le rayonnement lumineux se focalise dans la région désirée et minimise les pertes dues aux recombinaisons en surface;¹⁴
- (iii) le choix du semi-conducteur est grand;
- (iv) l'étude des propriétés associées au semi-conducteur sélectionné est possible;
- (v) le grand choix de couples redox permet d'optimiser les caractéristiques de la cellule photovoltaïque électrochimique (photovoltage, photocourant, rendement de conversion d'énergie).

La figure 1.5 montre le principe de fonctionnement d'une CPE employant un semi-conducteur de type n. Lorsque le semi-conducteur est mis en présence d'un milieu électrolytique contenant un couple redox et que le tout est illuminé, il y a promotion d'électrons de la bande de valence (E_V) du semi-conducteur à sa bande de conduction (E_C). Cela est possible si et seulement si l'énergie des photons absorbés est supérieure ou égale à celle de la bande interdite (E_g). Des trous (h^+) sont alors créés au niveau de la bande de valence, on dit qu'ils sont photogénérés. En raison de la direction du champ électrique à la jonction semi-conducteur/électrolyte, ces trous vont migrer vers le milieu électrolytique et vont oxyder les espèces réduites du couple redox :



L'espèce nouvellement oxydée va se déplacer par migration et diffusion jusqu'à la surface de la cathode. En même temps, les électrons promus vers la bande de conduction vont se rendre à la cathode après avoir migrés vers la masse du semi-conducteur et passé par un circuit externe via un contact ohmique. Ces électrons vont alors réduire les espèces oxydées se trouvant dans le milieu électrolytique :

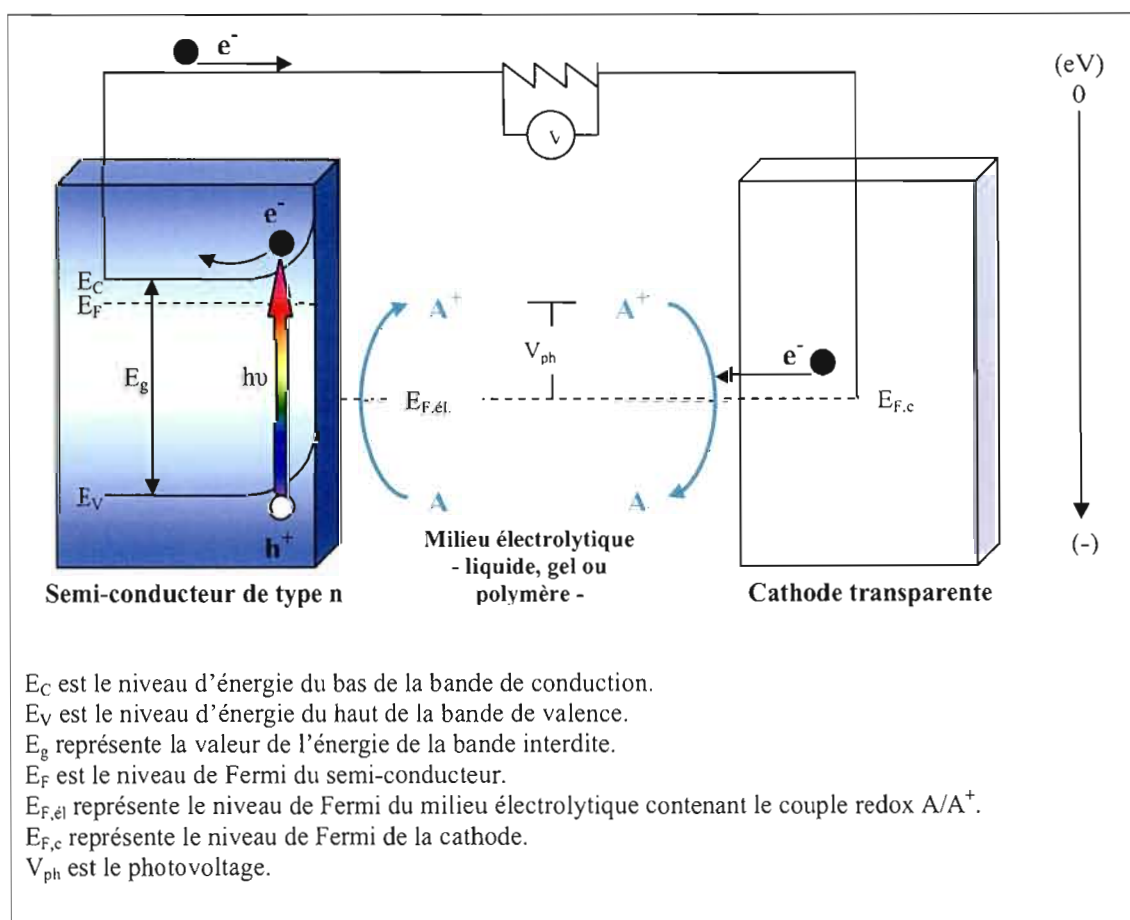


Figure 1.5 Schéma explicatif du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque électrochimique dont la configuration est semi-conducteur de type n||A/A⁺||cathode de verre conducteur (ITO).

Les espèces réduites ainsi formées vont revenir vers le semi-conducteur par diffusion. Un photovoltage ainsi qu'un photocourant sont alors produits tout en maintenant le milieu chimiquement inchangé (aucune production globale d'énergie chimique). Le photovoltage est donné par la différence entre les niveaux de Fermi de l'électrolyte et du semi-conducteur.

Il serait fastidieux de décrire toutes les études et les nombreux développements réalisés jusqu'à présent pour obtenir des cellules photovoltaïques électrochimiques plus performantes. Pour ces raisons, il ne sera présenté ici que les études réalisées récemment dans le laboratoire du Professeur Benoît Marsan. Il existe une multitude de semi-conducteurs polycristallins qui peuvent s'avérer très efficaces, comme le WSe_2 , CuInSe_2 , CdSe , CdTe et CdS , pour ne nommer que ceux-là. Ces semi-conducteurs ont une caractéristique en commun : ils peuvent tous être préparés en film mince. Dans le laboratoire Marsan, plusieurs semi-conducteurs sont à l'étude, mais celui qui semble le plus prometteur est le CuInS_2 . Ce semi-conducteur possède premièrement une énergie de bande interdite (E_g) d'environ 1,5 V, et deuxièmement, son coefficient d'absorption est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} , ce qui signifie qu'environ 99 % de la lumière visible est absorbée à l'intérieur d'une épaisseur de 1 μm . Payment a tenté de contrôler la composition stoechiométrique, la cristallinité ainsi que l'épaisseur d'un film de CuInS_2 préparé par électrodéposition à potentiel constant sur un substrat de titane.¹⁵ Par la suite, Morin refit une étude similaire, mais en procédant à une électrodéposition en mode galvanostatique, où là, c'est le courant qui est maintenu constant et le potentiel varie.¹⁶ Dans les deux cas, le rapport atomique Cu :In :S de 1 :1 :2 était difficile à obtenir, un excès de cuivre important étant toujours observé. Dans notre laboratoire, un semi-conducteur de type n est désiré et cela peut être réalisé en s'assurant d'un léger excès d'indium. Si c'est le cuivre qui est en excès, alors le semi-conducteur est de type p. Les films préparés par électrodéposition doivent donc être attaqués chimiquement par une solution à base de KCN pour dissoudre une quantité donnée de cuivre en surface. Cette méthode de préparation offre cependant l'avantage de former des films hautement cristallins, nécessaires pour diminuer fortement le taux de recombinaison des paires électrons/trous photogénérées. Une nouvelle méthode de préparation du semi-conducteur CuInS_2 a donc été développée et a fait l'objet d'une demande de brevet internationale en 2006.¹⁷ Celle-ci est basée sur une synthèse colloïdale du CuInS_2 , dont la taille des particules et la stoechiométrie

(donc le type de semi-conducteur) peuvent être plus facilement contrôlées. Des films sont obtenus par déposition sur un substrat de verre conducteur ou d'aluminium en utilisant une très faible proportion de poly(difluorure de vinylidène) (PVdF) comme agent liant.

La cathode de la cellule photovoltaïque électrochimique que nous développons a également fait l'objet d'une demande de brevet (américain et internationale) publiée en 2005.¹⁸ Au départ, puisqu'il est préférable que la cathode laisse passer la lumière, une cathode en verre conducteur a été choisie. Ce verre est recouvert d'une mince couche conductrice d'oxyde d'indium dopée à l'étain. L'utilisation d'une telle cathode n'est cependant pas intéressante puisqu'elle est beaucoup moins catalytique que le platine qui est souvent utilisé, sous forme de film mince sur une pièce d'ITO, comme cathode dans ce type de pile solaire. Or, étant donné que la plupart des formes oxydées des couples redox étudiés dans notre laboratoire comportent un lien soufre-soufre, il était intéressant de développer une cathode qui catalyserait facilement la réduction de ce pont S-S. Une cathode de verre ITO recouverte d'un très mince film (et donc quasi-transparent) de CoS a ainsi été mise au point, puis caractérisée électrochimiquement et photoélectrochimiquement.^{18,19} Cette cathode est obtenue en électrodéposant une mince couche de Co(OH)_2 qui est ensuite convertie chimiquement en CoS à partir d'une solution polysulfurée. La cathode s'est avérée aussi catalytique que le platine, sinon plus dans certaines conditions. Les dépôts de CoS ainsi obtenus ont présenté une transmittance de 90 %, ce qui a conduit à une augmentation d'un facteur 25 du photocourant d'une CPE dont la configuration est $n\text{-CdSe polycristallin}||\text{gel}$ contenant un couple redox thiolate de césium/disulfure dissous dans un mélange DMF/DMSO, incorporé dans du PVdF||ITO.^{18,19}

C'est donc une cellule photovoltaïque électrochimique de configuration $n\text{-CuInS}_2||\text{Red/Ox}||\text{ITO-CoS}$ que l'on cherche à conceptualiser dans notre laboratoire. Il importe donc de développer des couples redox et des milieux électrolytiques qui s'harmonisent bien avec ces deux électrodes.

1.3 Les électrolytes liquide, polymère et gel

Il existe plusieurs milieux électrolytiques pouvant théoriquement être employés dans une CPE, mais tous ont un point en commun, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un couple redox dissous dans un solvant ou un mélange de solvants. La formation d'électrolytes gels ou polymères est également possible. Les premiers milieux électrolytiques étudiés étaient liquides. D'ailleurs, le couple redox était dissous dans l'eau, ce qui occasionnait des problèmes de corrosion de l'électrode semi-conductrice sous illumination (photocorrosion). Des solvants organiques ont donc rapidement été préférés, comme par exemple le mélange de diméthylformamide/diméthylsulfoxyde (DMF-DMSO). Les mélanges de solvants organiques sont souvent préférés, puisque bien souvent le solvant désiré ne possède pas toutes les propriétés requises. Ainsi, dans le cas du mélange DMF-DMSO, le DMF est utilisé afin de diminuer la viscosité du DMSO qui est responsable de la bonne solubilité des composés contenant du soufre. Le mélange éthylène carbonate/diméthyle carbonate (EC-DMC) constitue un autre exemple. En effet, l'éthylène carbonate a une constante diélectrique ($\epsilon_r = 95$) qui est plus grande que celle de l'eau ($\epsilon_r = 78$), ce qui facilite la solubilisation et la dissociation de différents couples redox. Or, l'éthylène carbonate est solide à température ambiante et par conséquent, il doit être dissous dans le diméthyle carbonate pour que son utilisation en soit facilitée.

Depuis quelques années, les liquides ioniques, également connus sous le nom de sels fondus, sont de plus en plus utilisés comme solvants lors de la préparation de milieux électrolytiques. Plusieurs auteurs définissent les liquides ioniques comme étant des sels fondus à une température inférieure à 100 °C. Bien que ceux-ci soient connus depuis 1914,²⁰ ce n'est qu'en 1951 que Hurley et Wier²¹, tout comme l'équipe de Wilkes, proposent les premiers liquides ioniques basés sur les chloroaluminates. Depuis, plusieurs autres types de liquides ioniques ont été développés. Certains sont plus difficiles à préparer que d'autres ou moins conducteurs, mais le fait est qu'une panoplie de liquides ioniques existent et qu'il est relativement facile de trouver celui qui correspond à nos besoins. Les liquides ioniques sont employés dans plusieurs applications, notamment en synthèse organique, dans les piles

rechargeables Li-ion et dans certaines piles Grätzel. Pour qu'un liquide ionique soit utilisé dans une pile solaire, il doit posséder certaines caractéristiques :^{22,23}

- (i) être liquide à température ambiante comme il a déjà été mentionné;
- (ii) posséder une tension de vapeur qui soit négligeable;
- (iii) offrir une grande conductivité ionique;
- (iv) être thermiquement et chimiquement stable, surtout face à l'air ambiant et à l'humidité;
- (v) être électrochimiquement stable sur une grande plage de potentiel;
- (vi) être stable face à l'oxydation que pourraient causer les rayons ultra-violets (UV).

Ainsi, pour ces différentes raisons, les sels fondus comme le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) et le tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIBF₄), ou même des sels fondus de la famille des triflates (TfO⁻), des bis(triflyl)amides (Tf₂N⁻), des acétates (AcO⁻) ou des trifluoroacétates (TA⁻), sont souvent employés pour la préparation de milieux électrolytiques.²³ Il est à noter que l'anion est responsable de plusieurs caractéristiques associées à un liquide ionique. Le plus grand avantage à utiliser des liquides ioniques lors de l'étude de milieux électrolytiques est leur grande conductivité ionique, ce qui permet de ne pas employer d'électrolyte support. En effet, dans un milieu liquide aqueux ou organique, il faut toujours ajouter un sel support, comme par exemple le tétra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP) en milieu organique, afin d'augmenter la conductivité du milieu, car bien souvent le couple redox n'est pas suffisamment conducteur pour être utilisé seul. Si un couple redox est dissous dans un liquide ionique, l'ajout d'un sel support n'est plus nécessaire, donc moins de produit sera employé pour la conception du milieu électrolytique. Par contre, il faut noter que certaines équipes de recherche ajoutent tout de même un sel support au liquide ionique à température ambiante.

Un milieu électrolytique peut également être solide ou semi-solide, ce qui est le cas des électrolytes polymères ou gels. Il est toutefois important de faire une différence entre ces deux types de milieu. Selon Ballard *et al.*²⁴, les électrolytes polymères sont obtenus lorsqu'un polymère ayant des chaînes polaires et flexibles solvate un sel de métal alcalin.

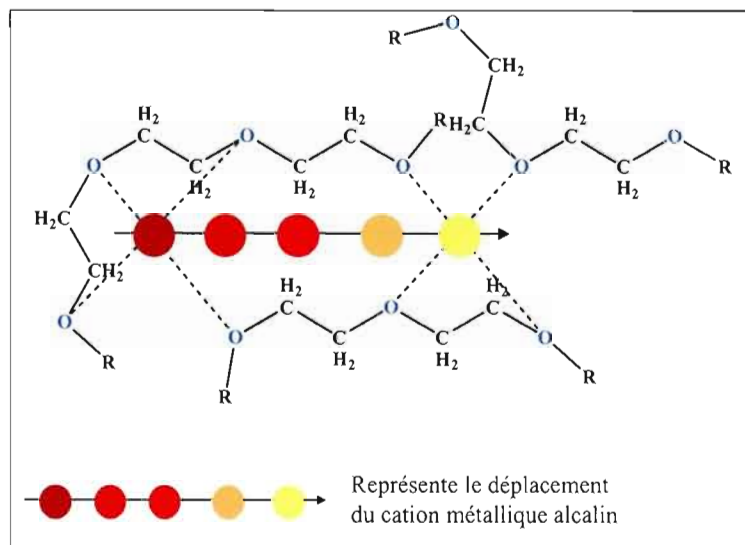


Figure 1.6 Schéma démontrant la solvation et la conduction d'un cation alcalin dans un électrolyte polymère à base de POE.²⁵

C'est le poly(oxyde d'éthylène) (POE) qui, complexé à l'ion lithium, fut le premier électrolyte polymère à être étudié²⁶ et c'est Armand qui a été le plus grand initiateur de ce domaine de recherche, et ce, depuis 1978. La figure 1.6 présente la solvation ainsi que la conduction d'un cation alcalin dans un électrolyte polymère à base de POE.

Lors de la solvation, il y a génération de porteurs de charge qui sont très importants pour assurer que l'électrolyte polymère soit conducteur. Pour ce faire, il faut un grand nombre de porteurs qui possèdent une importante mobilité ionique; cette mobilité se produit lors de la migration des porteurs dans le milieu, et ce, malgré la viscosité de ce dernier. Ainsi, il est connu et accepté que la conduction d'un électrolyte polymère est contrôlée en grande partie par les mouvements segmentaires des chaînes du polymère en phase amorphe.^{27,28} Les polyéthers, avec leurs oxygènes qui possèdent des électrons donneurs, ont un caractère plus basique que l'anion du sel, ce qui leur donne un pouvoir de solvation élevé qui va faciliter la solvation du cation alcalin. Ce dernier va ainsi préférer se placer à l'intérieur ou entre les chaînes polymériques en hélice comme le démontre la figure 1.6. C'est donc une interaction acide-base de Lewis qui se produit lors de la formation du complexe. Ainsi, à basse température, c'est l'effet de la force motrice qui permet le transport

du cation d'un site de coordination à un autre. Par contre, à haute température, la solvation en hélice est localement préservée, mais l'ordre à longue distance n'existe plus : une phase amorphe est atteinte. De ce fait, la combinaison de deux mouvements peut expliquer le transport du cation, soit le mouvement relatif par rapport à la chaîne polymérique par passage d'un site de solvation à un autre et le mouvement global par reptation des chaînes polymériques entraînant le cation. Une conductivité ionique élevée peut donc être associée à la présence de la phase amorphe tandis que la mobilité des segments est liée aux caractéristiques du polymère et aux interactions ion-polymère. Plus la température de transition vitreuse (T_g) du système est basse, plus la mobilité des segments est élevée.²⁵ Bref, l'utilisation des électrolytes polymères qui ne coulent pas peut s'avérer très intéressante, notamment sous forme de films minces moins résistifs. Notre laboratoire a déjà réalisé une étude sur un électrolyte polymère qui a été utilisé dans une CPE de configuration n -CdSe polycristallin||électrolyte polymère à base de POE modifié chimiquement contenant un couple redox thiolate de césium/disulfure||ITO. Il s'est avéré que la pile a présenté une excellente stabilité sous illumination prolongée, c'est-à-dire qu'il n'a eu aucun problème de photocorrosion qui a été observé. Toutefois, des problèmes d'inhomogénéité des interfaces électrolyte polymère/électrode, ainsi qu'une résistance trop élevée du film électrolytique, ont été rencontrés.²⁹

Contrairement à l'électrolyte polymère, le polymère utilisé pour obtenir un électrolyte gel n'a généralement aucune interaction avec le couple redox. L'avantage d'un tel système, est que la bonne conductivité ionique du milieu liquide est conservée tout en possédant d'excellentes propriétés mécaniques dues à la présence du polymère; la dureté du gel est dépendante du pourcentage de polymère utilisé. Ce type d'électrolyte est obtenu en combinant un polymère, un solvant aprotique polaire et un couple redox. La communauté scientifique n'est toujours pas d'accord sur la définition d'un électrolyte gel. Certains, comme Bonhke *et al.*³⁰, le définissent comme un matériau ayant des propriétés s'approchant de celles d'un solide, tandis que d'autres, comme Cazzanelli *et al.*³¹ et Edmondson *et al.*³², définissent plutôt ce type d'électrolyte comme un milieu liquide immobilisé dans une matrice polymérique rigide, le tout ayant des propriétés conductrices. Certains auteurs croient que des interactions entre le solvant, le polymère et le sel ou le couple redox, ou simplement des

interactions entre le solvant et le polymère, sont possibles. Par contre, la grande majorité des chercheurs croient qu'il n'existe aucune interaction entre le solvant et le polymère, et que celui-ci agit comme une cage ou une matrice rigide dans laquelle le milieu liquide évolue.^{31,33,34} Ceci laisse donc croire que la conductivité ionique du gel est régie uniquement par le milieu électrolytique liquide incorporé. Ce comportement a été observé et confirmé par l'étude de Renard²⁵ sur une CPE de configuration *n*-CdSe polycristallin||électrolyte gel à base d'un couple redox thiolate de césium/disulfure dissous dans un mélange DMF/DMSO puis incorporé dans du PVdF||ITO ou ITO-CoS. Ainsi, une conductivité ionique beaucoup plus élevée que celle de l'électrolyte polymère employé précédemment a été obtenue, ce qui démontre que les performances de la pile ne sont plus limitées. De plus, un meilleur mouillage des électrodes a été observé.²⁵

1.4 Présentation des différents couples redox étudiés

Dans notre laboratoire, la grande majorité des couples redox étudiés comportent un disulfure comme forme oxydée. Cette décision de développer ce type de couples redox va de pair avec celle de mettre au point une cathode qui favorise la réduction des molécules contenant un lien soufre-soufre. Un des premiers systèmes redox étudiés a été l'anion 5-mercaptop-1-méthyltétrazolate (T^-) et son disulfure (T_2) présentés à la figure 1.7.^{29,35}

Le composé T_2 avait d'abord été étudié comme matériau d'électrode rechargeable pouvant être utilisé dans un accumulateur au lithium à électrolyte polymère.³⁵ Ce couple redox semblait très prometteur dû aux nombreux avantages qui y sont associés :

- (i) une faible toxicité;
- (ii) une délocalisation de la charge négative sur le soufre et l'azote qui facilite la dissolution de T^- dans un liquide aprotique et dans un polymère;
- (iii) un potentiel redox hautement positif (0,52 V vs ENH), menant à l'observation d'un photovoltage pouvant atteindre 0,92 V, lorsque mis en jonction avec une électrode polycristalline *n*-CdSe préparée par une méthode impliquant la réaction des grains de cadmium et de sélénium sous forme de vapeur.³⁵

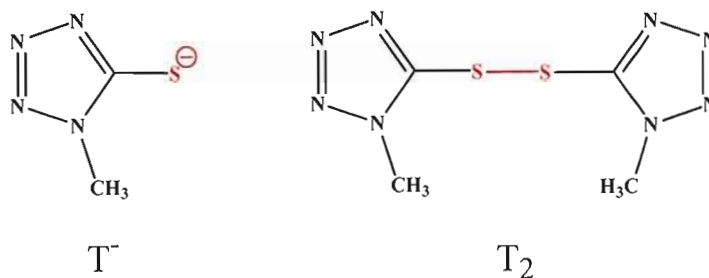
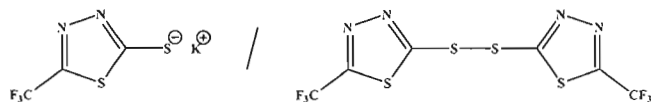


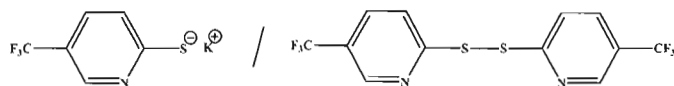
Figure 1.7 Structure moléculaire des formes réduite et oxydée du couple redox T^-/T_2 .

Afin d'améliorer les caractéristiques de la CPE et d'étudier plus en détail l'effet catalytique de la cathode ITO-CoS, d'autres couples redox ressemblant à celui présenté à la figure 1.7 sont présentement investigués dans notre laboratoire. Ces couples redox font tous partie de la famille des thiolates et des thiourées. La figure 1.8 présente quelques exemples de couples redox qui font partie d'une demande de brevet provisoire canadien.³⁶



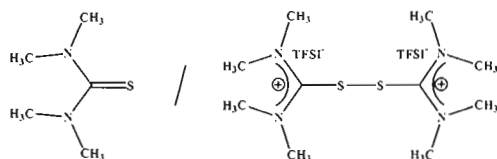
Thiolate de potassium du 5-trifluorométhyl-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole / Disulfure

(a)



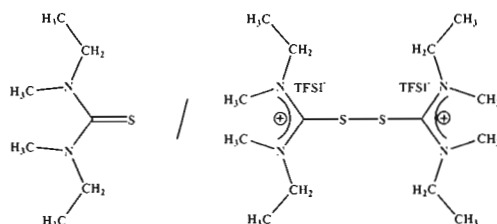
Thiolate de potassium du 5-trifluorométhyl-2-mercaptopyridine / Disulfure

(b)



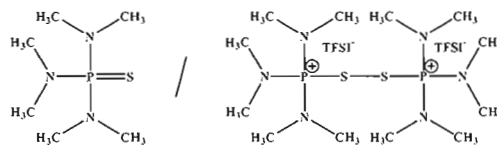
Tétraméthylthiourée / Disulfure (dithiobis(tétraméthylformamidine) bisTFSI)

(c)



1,3-bis(éthylméthyl)2-thiourée / Disulfure (dithiobis(1,3-(éthylméthyl)formamidine) bisTFSI)

(d)



Hexaméthylphosphorothioïque triamide / Disulfure (dithiobis(hexaméthylphosphorotriamidium)

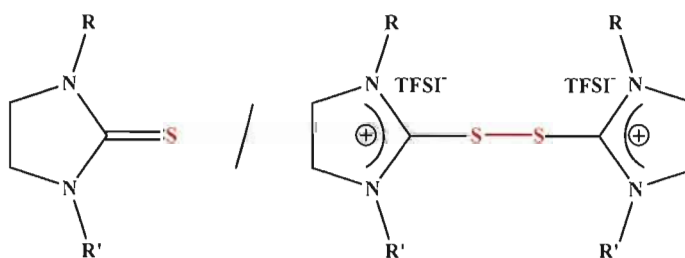
bisTFSI)

(e)

Figure 1.8 Structure moléculaire des formes réduites et oxydées de différents couples redox ayant fait l'objet d'une demande de brevet provisoire : (a) et (b) composés de la famille des thiolates, (c) et (d) composés de la famille des thiourées et (e) composé de la famille des ylures de soufre.³⁶

Pour une famille donnée, différents substituants vont probablement conduire à des systèmes redox possédant des propriétés et des caractéristiques différentes. D'une famille à l'autre, on s'attend à ce que les résultats obtenus soient également différents. Tous ces systèmes se comportent différemment les uns des autres, c'est-à-dire que pour une même famille et pour un même solvant, il se peut qu'un des systèmes soit limité par sa solubilité.

Dans la perspective d'améliorer les caractéristiques de la CPE que nous développons, l'étude de différents systèmes redox est tout aussi importante que celle de la cathode ou du semi-conducteur. Il a été démontré que le couple redox 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione/dithio bis(1,3-diéthylimidazolidinium) bisTFSI présente une différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p) plus faible que celle de tous les couples redox étudiés à base de thiourées linéaires, lorsque dissous dans une grande proportion de EMITFSI.³⁷ Ce travail se veut la continuation de celui réalisé dans notre laboratoire sur les thiourées dites linéaires.³⁷ Le système redox de la figure 1.9, une thiourée cyclique et son disulfure dichargé, a donc été étudié dans ce travail en utilisant différents substituants en positions 1 et 3 afin de vérifier leurs effets sur les propriétés électrochimiques, électriques et rhéologiques des milieux électrolytiques préparés. Ce type de molécules est protégé dans la même demande de brevet provisoire que celle impliquant les thiones, les thiolates et les thiourées linéaires.³⁶ La variation de la quantité de la forme thiourée et de celle de la forme disulfure, et ce, tout en modifiant les substituants en positions 1 et 3, permettrait d'obtenir un système redox optimal pouvant facilement être inséré dans le type de CPE développé dans notre laboratoire.



R et/ou R' = $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Figure 1.9 Schéma présentant le système redox étudié dans ce travail, soit une thiourée cyclique (forme réduite) et son disulfure (forme oxydée).

En raison de la faible coloration des couples redox préparés, il serait de plus intéressant de vérifier leur comportement dans une pile Grätzel en remplacement du couple I^-/I_3^- . Aussi, contrairement à ce médiateur présentement utilisé dans ce type de pile, les thiourées cycliques *N-N'*-substituées ne causent pas la corrosion des connexions électriques qui sont normalement métalliques. Ceci est probablement relié au fait que ce type de thiourée est déjà utilisé en industrie comme inhibiteur de corrosion et comme antioxydant dans les industries du caoutchouc, de la gavalnoplastie et de la production de matériaux sensibles à la lumière. Toujours d'un point de vue industriel, les dérivés de la éthylènthiourée servent d'agent accélérant lors de certaines vulcanisations, comme celle du polychloroprène. Il existe plusieurs autres applications des thiourées linéaires et cycliques puisque celles-ci sont connues et utilisées depuis plus de 30 ans, dans différents domaines, comme celui des teintures ou même médical. Ainsi, les thiourées et leurs dérivés sont très utilisés dans les médicaments pour les humains et les animaux, et dans les insecticides, les rodenticides et autres pesticides.³⁸ Toutefois, les thiourées non substituées n'ont aucune activité pharmacologique significative, probablement dû au fait qu'elles possèdent une grande solubilité dans l'eau, mais une très faible solubilité dans les lipides. C'est donc leurs dérivés qui sont biologiquement actifs. Ainsi, la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione est un agent actif dans le traitement des tremblements, de l'asphyxie et même de convulsions.³⁹ Puisque la thiourée cyclique non substituée est présente abondamment dans la nature, il est facile d'obtenir ses dérivées en y greffant simplement les substituants désirés par de simples synthèses. Toutefois, les thiourées cycliques n'ont pas encore été étudiées comme couple redox, si on fait exception du travail réalisé par un membre de notre laboratoire, Sylvain Essiembre.³⁷ Ce dernier a travaillé sur les thiourées linéaires et une thiourée cyclique qui est reprise dans le cadre de ce projet.

1.5 Objectifs du travail

Ce travail comporte plusieurs objectifs, mais le principal est l'optimisation d'un électrolyte liquide, puis gel pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique de configuration $n\text{-CuInS}_2\|\text{Système électrolytique}\|\text{ITO-CoS}$. Afin d'atteindre cet objectif,

nous avons tout d'abord procédé à la synthèse de quatre couples redox, c'est-à-dire à la synthèse de quatre formes réduites et des disulfures correspondants (formes oxydées) :

- (i) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox A);
- (ii) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox B);
- (iii) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox C);
- (iv) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox D).

La figure 1.10 présente leur structure moléculaire. Le choix de ces thiourées cycliques et de leurs disulfures est d'abord justifié par la disponibilité commerciale des amines employées lors de leur synthèse (voir section Matériels et méthodes). De plus, il sera intéressant d'étudier l'effet de la nature des substituants (grosseur, symétrie) sur les propriétés électrochimiques, électriques et rhéologiques des milieux électrolytiques contenant ces couples redox. Mentionnons que l'anion TFSI⁻ a été choisi puisqu'il confère une bonne conductivité au système. La pureté des produits synthétisés a été mise en évidence par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN ¹H et ¹³C). Les différentes liaisons caractérisant ces produits ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

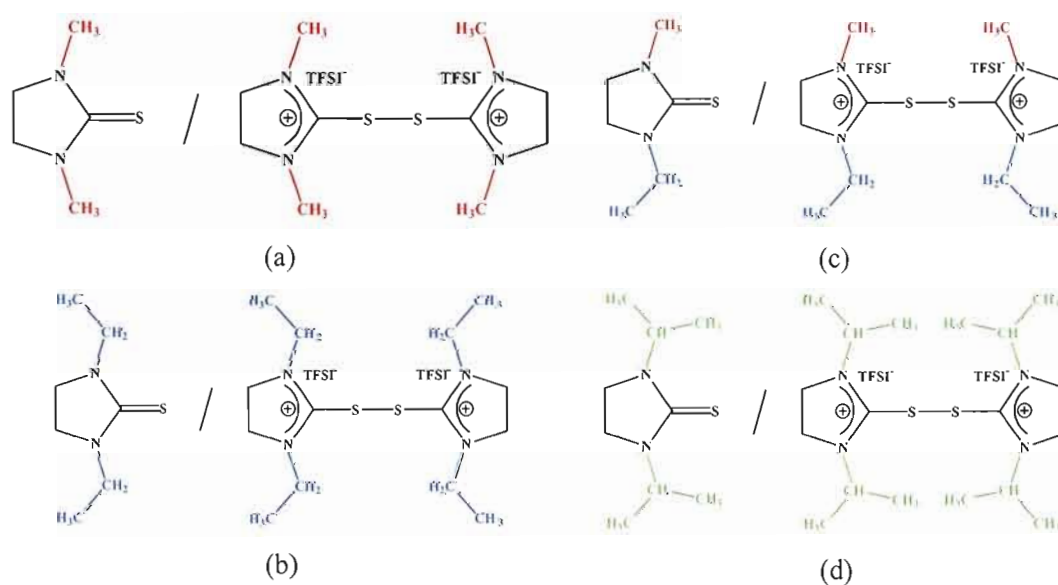


Figure 1.10 Structure moléculaire des couples redox étudiés dans le cadre de ce projet. (a) Couple A, (b) couple B, (c) couple C et (d) couple D.

Par la suite, des solutions électrolytiques ont été préparées dans deux solvants différents, soit le EMITFSI et le mélange EC-DMC dont certaines propriétés sont données à la figure 1.11. Le choix d'un sel fondu à température ambiante comme le EMITFSI, tout comme celui d'un mélange de solvants organiques comme le EC-DMC, a déjà été discuté. Mentionnons simplement que la conductivité du mélange EC-DMC a été ajustée à celle du sel fondu en y ajoutant un sel support, soit le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP). À partir des solutions électrolytiques préparées, la réversibilité et le comportement électrochimique des couples redox ont été étudiés par voltampérométrie cyclique (VC). Couplée à la chronoampérométrie à double saut de potentiel, la voltampérométrie cyclique a permis d'élucider le mécanisme réactionnel de réaliser l'étude mécanistique du système thiourée cyclique/disulfure.

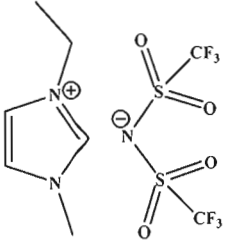
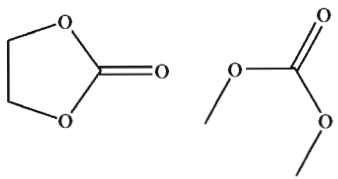
		MM : 391,31 g/mole P _f : -15 à -3 °C Viscosité : 34 cP à 20 °C Conductivité : 8,8 mS/cm à 20 °C Densité : 1,520 g/cm ³ à 22 °C	
<p style="text-align: center;">EMI⁺ TFSI⁻</p> <p style="text-align: center;">(a)</p>			
		<p style="text-align: center;">EC</p>	<p style="text-align: center;">DMC</p>
<p style="text-align: center;">(b)</p>		MM : 88,06 g/mole P _f : 35-38 °C P _{ébul} : 243-244 °C Densité : 1,321 g/mL à 25 °C Absorption UV : λ = 260 nm; A = 0,03 ou λ = 280 nm; A = 0,02 ε _r : 95	MM : 90,08 g/mole P _f : 2-4 °C P _{ébul} : 90 °C Densité : 1,069 g/mL à 25 °C

Figure 1.11 Structure moléculaire et propriétés des deux solvants utilisés pour l'étude électrochimique des solutions et gels électrolytiques préparés dans ce travail : (a) bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, ou EMITFSI et (b) éthylène carbonate/diméthyle carbonate ou EC-DMC.

La spectroscopie d'impédance a été utilisée afin de déterminer la conductivité ionique des solutions électrolytiques. Toutes les techniques précédentes combinées aux traitements mathématiques appropriés ont permis de déterminer différents paramètres utiles à la compréhension des systèmes, comme le coefficient de diffusion, l'énergie d'activation de conductivité, etc. La voltampérométrie cyclique a également servi à la détermination du rapport Red :Ox optimal dans les deux solvants. Pour qu'un rapport Red :Ox soit considéré comme optimal, il faut que le courant y étant associé soit le plus élevé et que la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p) soit inférieure ou égale à la moyenne des valeurs obtenues pour les différents rapports. Ces solutions électrolytiques dites optimales ont été utilisées pour la préparation de gels électrolytiques avec du PVdF et du PVdF-HFP (hexafluoropropylène de difluorure de polyvinylidène). Ces gels ont subi les mêmes analyses que celles réalisées avec les solutions électrolytiques, de sorte que les résultats obtenus ont pu être comparés et corrélés avec ceux obtenus pour les solutions correspondantes. La viscosité des solutions électrolytiques optimales a été mesurée afin de corréler les valeurs obtenues avec celles provenant des mesures par spectroscopie d'impédance (valeurs de conductivité). Enfin, une étude par spectroscopie UV-visible de la forme réduite, puis de la forme oxydée dans les deux solvants a été réalisée. Cette même étude a été réalisée pour le couple redox I^-/I_3^- , qui est le plus employé dans les piles systèmes qui seront bientôt commercialisées. Une comparaison entre les résultats obtenus pour ces deux systèmes a été réalisée.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Synthèses des thiourées cycliques et de leurs disulfures

2.1.1 Synthèse des thiourées cycliques (formes réduites)

Les thiourées cycliques ont été obtenues à partir d'un agent cyclisant, le 1,1'-thiocarbonyldiimidazole (**II**), et d'une diamine ayant en position N et N' les substituants désirés. La figure 2.1 présente la réaction de synthèse de ces thiourées. La diamine et l'agent cyclisant ont été mélangés en proportion 1 pour 1.

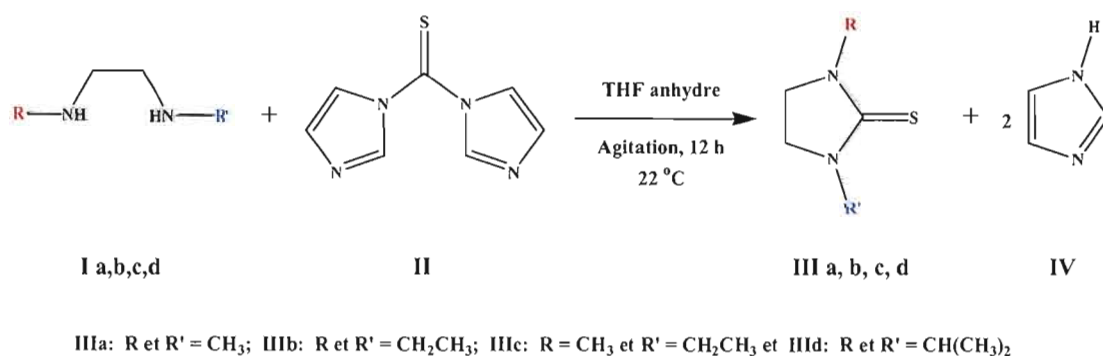


Figure 2.1 Réaction de synthèse des thiourées cycliques étudiées dans ce travail : 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione (**IIIa**), 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (**IIIb**), 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione (**IIIc**) et 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione (**IIId**).

Dans une bouteille réactionnelle de 100 mL contenant 40 mL de tétrahydrofurane anhydre (THF anhydre, Aldrich, 99,9 %), une suspension a été obtenue à partir de 11 mmoles (2 g) de 1,1'-thiocarbonyldiimidazole (Fluka, purum \geq 95 %), **II**. Par la suite, 11 mmoles de la diamine y ont été mélangés selon les quantités suivantes :

- (i) 0,98 g ou 1,20 mL de *N,N'*-diméthyléthylènediamine (Aldrich, 99 %), **Ia**;
- (ii) 1,35 g ou 1,66 mL de *N,N'*-diéthyléthylènediamine (Aldrich, 99 %), **Ib**;
- (iii) Pour la synthèse de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione, les concentrations utilisées au départ étaient différentes de celles des autres synthèses, puisque la diamine commerciale est très difficile à préparer, donc très dispendieuse, et par conséquent, seulement 500 mg à la fois ont été disponibles. Ainsi, ce fut plutôt 4,9 mmoles (0,88 g) de 1,1'-thiocarbonyldiimidazole, **II**, qui ont été mélangées à 4,9 mmoles (0,5 g) de *N*-éthyl-*N'*-méthyléthylènediamine (Aldrich), **Ic**, dans le THF.
- (iv) 1,60 g ou 2,01 mL de *N,N'*-diisopropyléthylènediamine (Aldrich, 99 %), **Id**.

Une solution orangée translucide a été obtenue et mélangée pendant 12 heures afin de s'assurer que la réaction soit complète. La bouteille réactionnelle était fermée et donc l'agitation de la solution a été réalisée à atmosphère ambiante. Le mélange de la diamine et de l'agent cyclisant dans le THF anhydre a cependant été réalisé sous argon (Praxair, 1006) dans une boîte à gants.

Lorsque la diamine est ajoutée, elle agit presque instantanément avec **II** lors d'une réaction exothermique confirmée par la chaleur ressentie sur la bouteille réactionnelle. À la figure 2.2, il est possible de comprendre que l'attaque (1) peut facilement se faire. Toutefois, l'intermédiaire qui est obtenu est plutôt encombré, ce qui rend l'attaque (1') plus difficile, et ce serait donc l'étape limitante de cette synthèse. Afin de s'assurer que la réaction soit complète, une agitation de 12 heures a été effectuée. Il est fort possible que la réaction se fasse en moins de temps, mais comme le but de ce travail n'était pas d'optimiser la synthèse, la vérification de ce paramètre n'a pas été réalisée.

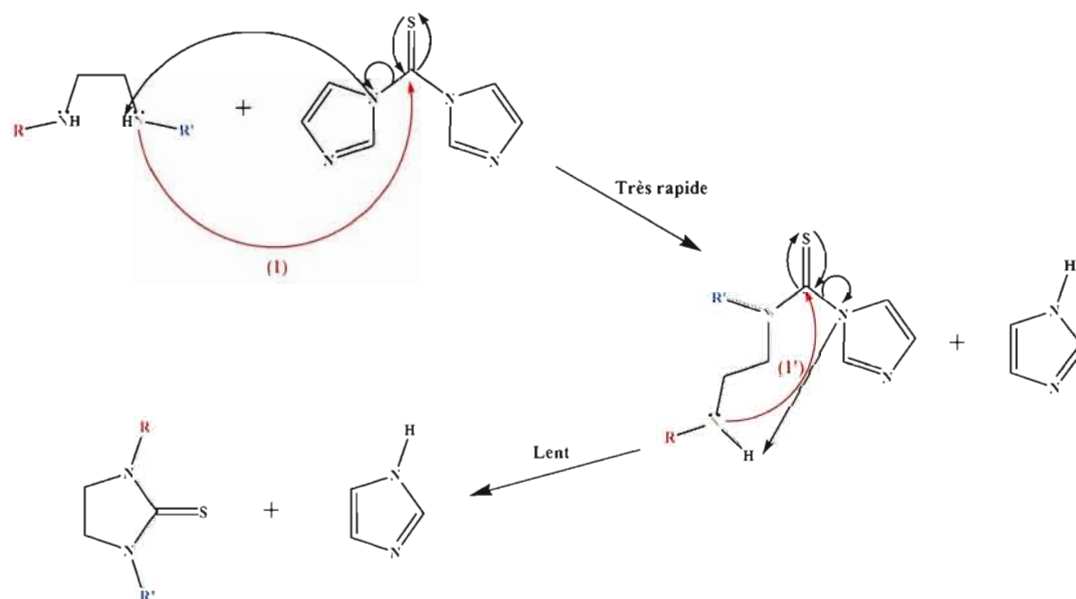


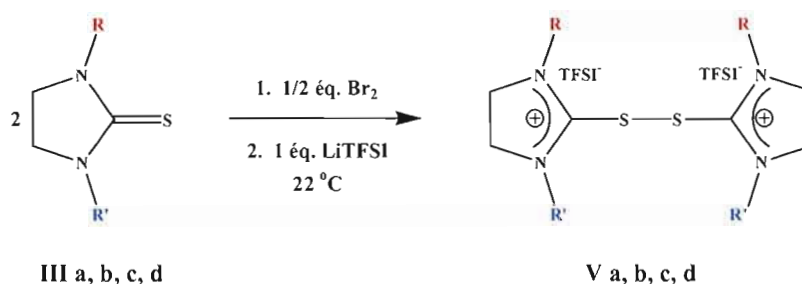
Figure 2.2 Représentation du mécanisme probable associé à la synthèse des thiourées cycliques.

Les produits **IIIa,b,c,d** et **IV** ont donc été obtenus après 12 heures d'agitation et ils ont été isolés en évaporant le THF à l'évaporateur rotatif (Laborota 4010-digital et chauffe-eau, Heidolph, Rose Scientific, Ltd.). Cette étape peut être longue et il a donc fallu chauffer entre 60-62 °C, soit légèrement sous le point d'ébullition du THF. Il est important de ne pas chauffer au-delà de cette température, afin d'éviter une possible dégradation. Il se peut qu'une petite quantité de THF soit toujours présente et par conséquent, une évaporation sous vide à l'aide d'une pompe peut s'avérer nécessaire. Les produits **IIIa,b,c,d** ont été purifiés en ajoutant 10-15 mL d'eau, préalablement acidifiée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl, Fisher Scientific, ACS). En milieu acide, l'imidazole, **IV**, est protoné et tend à rester en phase aqueuse, tandis que les thiourées cycliques obtenues y sont insolubles. À partir de cette étape, la synthèse a été modifiée, puisque les produits **IIIa,b,d** sont des précipités tandis que le produit **IIIc** est un liquide huileux. Les précipités obtenus, qui correspondent à **IIIa,b,d**, ont été filtrés sous vide sur un Büchner contenant un papier filtre (Whatman, ashless 40, 12,5 cm). Le vide a été maintenu pendant quelques heures afin de sécher le produit en prenant soin de le recouvrir d'un verre de montre. Comme déjà mentionné, une huile a été obtenue pour le produit **IIIc**. Trois extractions au

dichlorométhane (CH_2Cl_2 , EMD, grade A.C.S.) ont été nécessaires pour récupérer ce dernier. La phase organique a été séchée avec du sulfate de magnésium (MgSO_4), filtrée et évaporée. L'huile a été récupérée et transférée dans un vial avec 1 mL de dichlorométhane. Ce vial a été placé dans une étuve à vide (Isotemp, Vacuum Oven, modèle 281A, Fisher Scientific), sans chauffage, en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5 , Fisher Scientific, Reagent A.C.S.) pendant une nuit complète afin de s'assurer d'éliminer toutes traces de dichlorométhane restant. Ces synthèses ont été effectuées avec un rendement de 80-90 % et tous les produits ont été caractérisés par RMN^1H , ^{13}C et spectroscopie infrarouge.

2.1.2 Synthèse des disulfures (formes oxydées)

Une partie des produits **IIIa,b,c,d** a été ensuite utilisée pour la synthèse de leur disulfure qui consiste en une oxydation au brome de la forme réduite (Figure 2.3). Dans un erlenmeyer de 100 mL, une suspension a été obtenue en mélangeant 1 g de **IIIa,b,d** ou 0,5 g de **IIIc** dans 10 mL d'eau. Goutte à goutte, $\frac{1}{2}$ équivalent de brome (Br_2 , Aldrich, reagent grade) a été ajouté à cette suspension. Au fur et à mesure que le brome réagit avec le réactif de départ, le produit formé (**V**, mais avec Br^- comme contre-ion) se solubilise dans l'eau. Il a été toutefois nécessaire d'ajouter plus de $\frac{1}{2}$ équivalent de Br_2 , afin de compenser l'évaporation d'une certaine quantité de brome lors de l'ajout.



Va: R et R' = CH_3 ; Vb: R et R' = CH_2CH_3 ; Vc: R = CH_3 et R' = CH_2CH_3 et Vd: R et R' = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Figure 2.3 Réaction d'oxydation des thiourées cycliques en vue d'obtenir leur disulfure : produit d'oxydation de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione (**Va**), de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione (**Vb**), de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione (**Vc**) et de la 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione (**Vd**).

De plus, selon Simoyi et Epstein⁴⁰, il est nécessaire d'ajouter 1 équivalent de brome afin que la réaction soit complète (Figure 2.4). Ceci est en accord avec ce qui a été observé lors des oxydations au Br₂ réalisées dans le cadre de ce projet, c'est-à-dire que dans la totalité des synthèses, 1 équivalent de brome a été nécessaire pour que la réaction soit complète. Après l'ajout du Br₂, la solution aqueuse de couleur jaune pâle et translucide a été agitée pendant au moins 3 heures afin de s'assurer que tous les réactifs aient réagi totalement. Le brome est un halogénure, tout comme l'iode ou le chlore, et par conséquent, sa présence n'est pas désirée d'un point de vue électrochimie. Il peut interférer avec les résultats observés en voltampérométrie cyclique, quoique sa signature soit beaucoup moins importante que celle de l'iode. Également, comme le sel fondu EMITFSI est l'un des solvants utilisés dans les différentes analyses, il est préférable qu'il n'y ait pas une multitude d'ions différents. Le contre-ion TFSI⁻ a donc été préféré à Br⁻. L'échange du contre-ion a été réalisé en ajoutant 1 équivalent (par rapport à la quantité de réactif de départ) de LiTFSI (3M) à la solution aqueuse. Les disulfures **Va,b,c,d** ont ainsi été obtenus et, qui plus est, ils sont insolubles dans l'eau. Les produits **Va,d** sont des solides qui ont été récupérés par filtration sous vide et séchés pendant plusieurs heures sous vide. Les produits **Vb,c** sont des huiles qui ont été récupérées en ajoutant du CH₂Cl₂ à la phase aqueuse. Un minimum de trois extractions au CH₂Cl₂ ont été nécessaires pour récupérer les produits. La phase organique a été séchée avec du MgSO₄, filtrée et évaporée. Les huiles ont été transférées dans une petite bouteille avec 1 mL de dichlorométhane. La bouteille a été placée dans une étuve à vide, sans chauffage, en présence de P₂O₅ pendant une nuit complète afin de s'assurer d'éliminer toutes traces de dichlorométhane restantes. Ces synthèses ont été réalisées avec un rendement d'environ 70 % et les disulfures ont tous été caractérisés par RMN¹H, ¹³C et spectroscopie infrarouge.



Figure 2.4 Représentation de la première étape d'une oxydation au Br₂ d'une thiourée linéaire qui est en accord avec l'ajout de 1 équivalent de brome plutôt que ½ équivalent comme l'indiquerait la stoechiométrie.⁴⁰

2.1.3 Caractérisation chimique des thiourées cycliques et des disulfures

Afin de vérifier la pureté des thiourées cycliques et des disulfures obtenus lors des synthèses, une analyse par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 (RMN¹H et ¹³C, Varian Gemini 300 BB) a été réalisée. Les spectres de résonance magnétique nucléaire, RMN¹H, ont été enregistrés à une fréquence de 300 MHz tandis que les RMN¹³C ont été enregistrés à 75 MHz. Les échantillons ont été préparés dans le chloroforme deutéré (CDCl₃, Acros Organics, 99,8 % atom D) et les pics de référence ont été respectivement 7,27 ppm et 77,0 ppm pour les RMN¹H et ¹³C. Toutefois, pour les analyses RMN¹³C, les échantillons ont été concentrés afin de diminuer le temps d'analyse d'une nuit à 30 minutes. Les résultats ont été traités à l'aide du programme SpinWorks, version 2.3.2, sous environnement Windows.

Pour mieux comprendre les structures des différentes thiourées cycliques synthétisées ainsi que leur disulfure, la spectroscopie infrarouge (spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, Bomem, Hartmann & Braun, MB-Series) a été réalisée. Les spectres FTIR ont été mesurés entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ et ils ont été traités à l'aide du programme Grams de Bomem Grams/386 sous environnement Windows. Les produits liquides, comme **IIIc**, **Vb** et **Vc**, ont été étudiés tels quels, c'est-à-dire en déposant une goutte du produit entre deux pastilles de chlorure de sodium (NaCl). Les autres produits, étant solides, ont été étudiés sous forme de film obtenu par dépôt d'un mélange pâteux constitué du produit à analyser et de Nujol. Les bandes à 2850-2900 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ et 1350-1400 cm⁻¹ ont été assignées au Nujol et ont servi de références.

2.2 Préparation des solvants

2.2.1 Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

Le sel fondu à température ambiante qui a été utilisé comme solvant lors de la préparation des différents milieux électrolytiques est le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMITFSI) présenté à la figure 1.10 du précédent chapitre. Toutefois, malgré le fait que ce liquide ionique soit disponible commercialement, il a été tout de même synthétisé, puisque cela comportait des coûts moins élevés que l'achat du produit. Cette synthèse a tout d'abord été proposée par M. Grätzel¹¹, mais elle a été améliorée et modifiée dans le laboratoire du Professeur Marsan par M. Hébert et A. Hammami.

Dans une bouteille réactionnelle de 100 mL, 40 mL d'éther (Fisher Scientific, anhydrous A.C.S.) ont été ajoutés. Ensuite, 9 mL (0,11 mole) de iodoéthane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, Aldrich, 99 %) et 9,5 mL (0,11 mole) de 1-méthylimidazole (Aldrich, redistillé 99 %) ont été ajoutés, le tout ayant été agité pendant une journée complète (24 heures). Après une dizaine de minutes, une suspension se forme, ce qui signifie que la réaction se fait bien. Les réactifs de départ étaient entreposés en boîte à gants, mais le mélange, tout comme l'agitation se sont faits à l'extérieur de celle-ci, sous une hotte. La figure 2.5 présente cette première étape de la synthèse du EMITFSI. Sous une certaine forme de résonance, l'azote en position 3 du 1-méthylimidazole est suffisamment nucléophile pour attaquer le carbone en position 1 de l'iodoéthane, et ceci est d'autant plus favorisé que l'iode est un excellent groupe partant. Après 24 heures d'agitation, une grande quantité de produit blanc est obtenu : c'est le EMI^+I^- . Le produit a ensuite été filtré et séché par aspiration pour une courte période (deux ou trois minutes), afin d'éviter que le EMI^+I^- , qui est relativement hygroscopique, s'hydrolyse et entraîne des pertes. Par la suite, ce précipité a été dissous dans 15 mL d'eau, dans une ampoule à décanter de 125 mL, et 35,90 g (0,125 mole) de LiTFSI, préalablement dissous dans 10 mL d'eau, y ont été ajoutés.

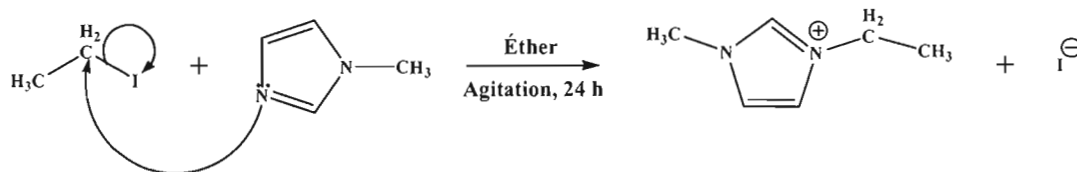


Figure 2.5 Présentation de la première étape de synthèse du sel fondu à température ambiante, soit la formation du EMIT⁺I⁻.

Cette étape correspond à l'échange de l'ion I⁻ pour l'ion TFSI⁻, similaire à celle présentée lors de la synthèse des disulfures. Le EMITFSI est alors formé et est insoluble dans la phase aqueuse, contrairement au LiI (produit secondaire) qui l'est et qui y reste dissous. Afin de favoriser l'échange ionique, une courte agitation manuelle a été effectuée. L'étape la plus importante est la séparation des deux phases, puisqu'il est très important qu'aucune trace d'eau ne soit présente dans le sel fondu. Ceci est d'autant plus difficile puisque, tout comme l'eau, le EMITFSI est incolore. Il a donc été décidé de laisser la décantation se faire pendant toute une journée et de faire couler très lentement le sel fondu (phase du bas, car le sel fondu est plus dense que l'eau) dans une bouteille prépesée. La pureté du EMITFSI synthétisé a été vérifiée par voltampérométrie cyclique. Aucun pic d'oxydation ou de réduction n'a été observé sur une plage de potentiel allant de -2 V à 2 V, ce qui indique et démontre la pureté du EMITFSI.⁴¹ Si toutefois une goutte d'eau se retrouve dans le EMITFSI (le rendement sera plus élevé que 100 %), il suffit simplement de solubiliser le sel fondu dans 40 mL de dichlorométhane et de laver trois fois la phase organique avec 5 mL d'eau. Le dichlorométhane est ensuite évaporé par un léger chauffage, sous surveillance constante, sur une plaque chauffante. Par contre, le rendement (~ 40 %) obtenu est environ deux fois plus faible que celui attendu.

2.2.2 Éthylène carbonate-diméthyle carbonate

La préparation du EC-DMC est très simple. Il suffit de mélanger, dans une bouteille réactionnelle de 100 mL, 52,3 g (0,59 mole) d'éthylène carbonate (Aldrich, anhydre 99 %) et 50 mL (0,59 mole) de diméthyle carbonate (Aldrich, 98 %), et d'agiter le tout. Lorsqu'une

solution homogène a été obtenue, un certain volume a été prélevé et 0,3 M de tétra-n-butylammonium perchlorate (Alfa Aesar, 99 + %) y a été dissous. L'utilisation de ce sel support est justifiée puisqu'il sert à augmenter la conductivité du solvant. Cette concentration a été déterminée et choisie, puisqu'elle procurait au EC-DMC une conductivité similaire à celle du EMITFSI. Néanmoins, plusieurs concentrations de sel support ont été testées avant de sélectionner celle de 0,3 M.

2.3 Préparation des milieux électrolytiques

2.3.1 Solutions électrolytiques

Puisque les solvants utilisés, soit le EMITFSI et le EC-DMC, ne sont pas hygroscopiques, il n'est pas nécessaire de prendre de précautions particulières. Toutefois, ces derniers ont tout de même été conservés dans un dessicateur tenu sous vide et contenant un desséchant. Les thiourées cycliques, ainsi que les disulfures correspondants, ont également été entreposés dans un dessicateur maintenu en permanence sous vide. Toutefois, ces derniers n'ont pas démontré un caractère hygroscopique, et par conséquent, l'entreposage n'a été qu'à titre de précaution. Le tableau 2.1 présente les différentes concentrations et masses utilisées pour la préparation des solutions électrolytiques. De façon générale, la concentration de base a été de 0,1 M, et ce, pour des solutions dont le volume est de 0,5 mL. Toutefois, le couple redox A étant limité par sa solubilité dans les deux solvants utilisés, il a été employé avec une concentration de base de 0,05 M, et ce, dans 1 mL de solvant.

Tableau 2.1

Composition des solutions électrolytiques préparées avec les quatre couples redox pour des rapports Red :Ox différents

	Couple redox A		Couple redox B		Couple redox C		Couple redox D	
	Réduite	Oxydée	Réduite	Oxydée	Réduite	Oxydée	Réduite	Oxydée
MM (g.mole ⁻¹)	130,21	820,75	158,27	876,85	144,24	848,80	186,32	932,96
1 : 1	0,05 M (6,5 mg)	0,05 M (41,0 mg)	0,1 M (7,9 mg)	0,1 M (43,8 mg)	0,1 M (7,2 mg)	0,1 M (42,4 mg)	0,1 M (9,3 mg)	0,1 M (46,6 mg)
1 : 2	0,05 M (6,5 mg)	0,1 M (82,0 mg)	0,1 M (7,9 mg)	0,2 M (87,7 mg)	0,1 M (7,2 mg)	0,2 M (84,8 mg)	0,1 M (9,3 mg)	0,2 M (93,2 mg)
2 : 1	0,1 M (13,0 mg)	0,05 M (41,0 mg)	0,2 M (15,8 mg)	0,1 M (43,8 mg)	0,2 M (14,4 mg)	0,1 M (42,4 mg)	0,2 M (18,6 mg)	0,1 M (46,6 mg)
1 : 0	0,05 M (6,5 mg)	—	0,1 M (7,9 mg)	—	0,1 M (7,2 mg)	—	0,1 M (9,3 mg)	—
0 : 1	—	0,05 M (41,0 mg)	—	0,1 M (43,8 mg)	—	0,1 M (42,4 mg)	—	0,1 M (46,6 mg)
1,75 : 1	0,0875 M (11,4 mg)	0,05 M (41,0 mg)	—	—	—	—	—	—

Il est à noter que pour le couple redox A, un rapport Red :Ox 1,75 :1 est indiqué. Celui-ci sera discuté plus tard, mais il a été déterminé que ce rapport Red :Ox est optimal dans le solvant EC-DMC, TBAP 0,3 M. Habituellement, ces solutions ont été préparées la veille de leur analyse afin de s'assurer que la dissolution des produits était complète. Pour les couples redox B, C et D, la dissolution se fait instantanément ou presque et une légère agitation, à l'aide d'un micro barreau aimanté et d'une plaque agitatrice (VWR Mini Hot Plate/Stirrer, 220), a quelquefois été nécessaire. Pour le couple redox A, une agitation ainsi qu'un léger chauffage à l'aide d'un micro barreau aimanté et d'une plaque agitatrice/chauffante a été souvent nécessaires pour favoriser la solubilisation. Il est très important de ne pas chauffer à de trop hautes températures, afin de ne pas dégrader les produits ou d'évaporer le diméthyle carbonate du mélange EC-DMC. Finalement, chaque rapport présenté dans le tableau 2.1 a été préparé pour chaque solvant, sauf pour le couple redox A pour lequel le rapport 1,75 :1 a été préparé seulement dans le mélange EC-DMC.

Aussi, plusieurs rapports Red :Ox intermédiaires, comme par exemple 1,6 :1 ou encore 1 :2,5, ont été préparés afin de déterminer les rapports optimaux. Par contre, comme ceux-ci n'ont pas été retenus pour une étude plus approfondie, ils n'ont donc pas été présentés dans le tableau 2.1.

2.3.2 Gels électrolytiques

Il sera discuté plus tard comment les rapports optimaux Red :Ox ont été déterminés, mais pour le moment, le tableau 2.2 présente ces rapports pour les différents couples redox dans les différents solvants. À partir de ces rapports, des gels électrolytiques ont été préparés. Pour tous ces rapports optimaux, le poly(difluorure de vinylidène) (PVdF, Aldrich, MM \approx 534 000) a été utilisé comme polymère, et ce, dans les deux solvants à l'étude. Dans le cas du couple redox A, une seconde étude a été réalisée en utilisant du poly(vinylidène de fluor *co*-hexafluoropropylène) fourni gracieusement par la compagnie Avestor (PVdF-HFP, Solvay, MM \approx 600 000, Solef 21216). La raison du choix de ces deux polymères vient du fait que ni l'un ni l'autre n'interfère (aucune création de liaisons chimiques) avec le solvant ou le couple redox, qu'ils peuvent donner des gels transparents et qu'ils sont résistants aux radiations ultraviolettes. Ces deux dernières propriétés sont nécessaires pour une application dans une CPE. Des polymères possédant des masses moléculaires proches ont été choisis afin de faciliter la comparaison et la compréhension des différents résultats obtenus. Il est important que les deux polymères utilisés soient sous forme de poudre, car les billes ne sont pas miscibles dans le mélange EC-DMC et le EMITFSI, et de plus, il est impossible de les broyer manuellement. Il est également important que les polymères soient exempts d'eau et par conséquent, le PVdF a été séché et entreposé dans une étuve à 150 °C. Le PVdF-HFP a été utilisé tel que reçu et entreposé en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Tableau 2.2

Rapports Red :Ox optimaux dans les deux solvants étudiés pour chaque couple redox

	Rapport Red :Ox optimal	
	EC-DMC, TBAP 0,3 M	EMITFSI
Couple redox A	1,75 :1	2 :1
Couple redox B	1 :2	2 :1
Couple redox C	1 :1	1 :2
Couple redox D	1 :1	1 :2

Les différents gels électrolytiques ont été préparés à atmosphère ambiante, sans plus de précautions, mais en assurant une pesée rapide du polymère. Tout d'abord, les formes réduite et oxydée ont été dissoutes dans le solvant, puis le polymère, en proportion désirée, a été ajouté. Une courte agitation a été effectuée afin de bien disperser le polymère dans le milieu, même si celui-ci est insoluble dans le solvant. Il se solubilise lorsque le mélange est chauffé lentement, tout en maintenant une agitation constante. Dans le cas des gels préparés avec le PVdF dans les deux solvants et de ceux préparés avec le PVdF-HFP dans le EMITFSI, il a fallu chauffer jusqu'à 70-80 °C avant que la gélification ne se fasse; un liquide très visqueux est alors obtenu. Pour les gels obtenus à partir du PVdF-HFP dans le mélange EC-DMC, TBAP 0,3 M, un chauffage jusqu'à 30-40 °C a été suffisant pour obtenir la gélification. Le gel très chaud est alors coulé dans la cellule électrochimique (voir section 2.5.1), où il y est refroidi jusqu'à température ambiante. Un gel d'une texture ni trop molle, ni trop dure est désiré, et pour cela, un pourcentage de polymère allant de 5 % à 12,5% a été utilisé. Ce pourcentage dépend du solvant utilisé, c'est-à-dire qu'il faut moins de polymère pour un solvant avec une grande viscosité comme le EMITFSI comparativement à un solvant comme le EC-DMC, ainsi que du couple redox étudié. Pour un couple redox dont les formes réduite et oxydée sont solides, une quantité moindre de polymère est nécessaire pour obtenir un gel, comparativement à un couple redox totalement liquide où un plus grand pourcentage de polymère est nécessaire afin d'avoir un gel de même texture. Le pourcentage de polymère a été déterminé par rapport à la masse totale qui correspond à la somme de la masse du solvant et de celle du polymère :

$$\% \text{ de polymère} = \frac{x}{x + \text{masse du solvant}} \times 100 \quad [2.1]$$

où x est la masse du polymère. Bref, la masse du couple redox n'est pas prise en considération. Toutefois, dans le cas du mélange EC-DMC, comme le TBAP y est préalablement dissous, c'est la masse du solvant en présence du sel support qui a été considérée. Un volume de 1 mL de solvant a été utilisé pour les couples, mais la masse pesée des espèces réduite et/ou oxydée est restée la même. Pour les couples redox B, C et D, la concentration de base était de 0,05 M, et celle-ci est restée inchangée pour le couple redox A puisque 1 mL de solvant était déjà utilisé. Finalement, chaque gel électrolytique a été préparé une heure avant d'être étudié afin d'éviter sa dégradation ou une évaporation du solvant, ce qui causerait un assèchement du gel. De plus, transférer le gel une fois refroidi peut causer des problèmes de contact gel/électrode.

2.4 Mesures électriques et rhéologiques

2.4.1 Mesure de la conductivité ionique

La conductivité ionique des solutions électrolytiques, tout comme celle des gels électrolytiques, a été mesurée à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Toutefois, avant de poursuivre, il importe d'expliquer ce qu'est la SIE. Celle-ci fait partie des nombreuses techniques dans lesquelles les réactions à l'électrode de travail sont étudiées suite à une perturbation du système. Dans le cas de la SIE, le système électrochimique est perturbé par un signal alternatif de faible amplitude, ce qui a pour conséquence que le système se trouve toujours très près de l'état d'équilibre, mais lorsque l'électrode est polarisée (dc), elle devient hors équilibre.⁸ De par cette caractéristique, cette technique peut s'avérer très avantageuse, puisqu'il est possible :

- i) d'avoir une grande précision sur les mesures, car la réponse obtenue est très proche de l'état d'équilibre et peut donc être traitée sur une longue plage de temps (moyenne plus précise);
- ii) de faire une étude sur une longue période de temps ou plage de fréquences (10^4 - 10^6 s ou 10^{-4} - 10^6 Hz) permettant ainsi l'analyse de plusieurs phénomènes faradiques et non faradiques;
- iii) de traiter théoriquement les réponses obtenues par linéarisation des courbes courant-potentiel.

Bref, le fait de travailler si près de l'équilibre permet de faire des simplifications dans le traitement cinétique et de la diffusion des mécanismes réactionnels.⁸ De façon générale, la SIE consiste en la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique ou d'une électrode en fonction de la fréquence d'une source de courant alternatif (ac). Anciennement, un pont de Wheastone était utilisé⁴², mais pour plusieurs raisons ce dernier a été abandonné. De nos jours, c'est plutôt un analyseur de réponses en fréquence, beaucoup plus rapide, qui est utilisé. Une cellule à trois électrodes est généralement utilisée et un potentiel est imposé à l'électrode de travail. Ce potentiel, E_{dc} , (en mode direct) est régi par le rapport de concentration des espèces réduites et oxydées qui se retrouvent à l'interface électrode/solution. Une composante sinusoïdale, E_{ac} , d'une amplitude d'environ 5 mV pic-à-pic, y est superposée. Ainsi, les réponses mesurées sont l'amplitude de la composante du courant ac à la fréquence de E_{ac} et son angle de phase par rapport à E_{ac} .

Une cellule électrochimique simple peut être représentée par un circuit équivalent tel que celui de Randles illustré à la figure 2.6. La cellule peut être considérée comme une impédance (donnée par le rapport du potentiel sinusoïdal sur le courant sinusoïdal) en réponse à une excitation de petite amplitude. Sur cette figure, R_{Ω} représente la résistance non compensée de la solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence (résistance ohmique), R_p est la résistance de polarisation, c'est-à-dire la résistance due au transfert de charge à l'interface électrode/solution, et C_{DL} représente la capacité de la double couche électrique. L'impédance de Warburg (Z_w), associée à la résistance au transport de masse dans la solution, est négligée dans ce cas.

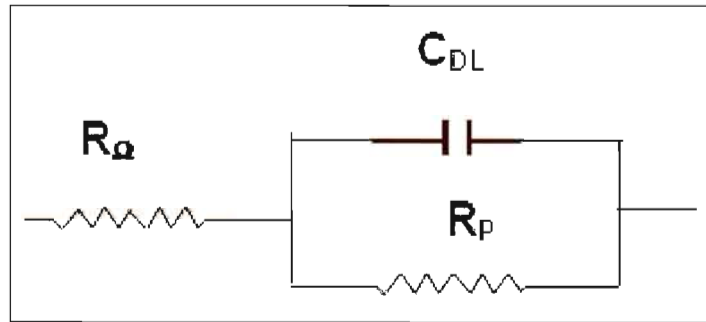


Figure 2.6 Circuit équivalent de Randles pour une cellule électrochimique simple.⁴³

L'impédance d'une capacité diminue lorsque la fréquence augmente tandis que celle d'une résistance reste constante. Ainsi, au dessus d'une certaine fréquence, l'amplitude associée à C_{DL} devient négligeable par rapport à celle de R_P . De plus, à très hautes fréquences, l'impédance de R_P peut être négligée. C'est le principe qui est utilisé pour la détermination de la conductivité ionique.

Il existe deux façons de présenter graphiquement l'impédance en fonction de la fréquence, soit par le graphique de Bode ou le graphique de Nyquist. La figure 2.7 présente ces deux graphiques. Le diagramme de Bode présente le logarithme du module de l'impédance mesurée, $|Z|$, et l'angle de phase, θ , en fonction du logarithme de la fréquence angulaire, ω , égale à $2\pi f$ où f est la fréquence de la perturbation sinusoïdale. Le module $|Z|$ est donné par l'expression suivante :

$$|Z| = \sqrt{(Z_{\text{Réel}})^2 + (Z_{\text{Imaginaire}})^2} \quad [2.2]$$

où $Z_{\text{Réel}}$ et $Z_{\text{Imaginaire}}$ représentent respectivement la composante réelle et la composante imaginaire du vecteur Z . Par ailleurs, l'angle de phase exprime la différence de phase entre le potentiel ac superposé au potentiel dc et le courant ac obtenu en réponse à cette perturbation. L'analyse des résultats à l'aide du digramme de Bode comporte deux avantages : (i) puisque la fréquence est représentée par un axe, il est facile de comprendre comment l'impédance varie en fonction de celle-ci, et (ii) la représentation de la fréquence angulaire et du module $|Z|$ en logarithme permet de couvrir plusieurs décades sur un même graphique. Malgré ces

avantages, il est plus pratique d'utiliser le graphique de Nyquist pour déterminer la conductivité ionique d'un milieu électrolytique. Ce graphique présente $Z_{\text{Imaginaire}}$ ou Z'' en fonction de $Z_{\text{Réel}}$ ou Z' . Pour le circuit équivalent de la figure 2.6, un demi-cercle est observé à mesure que les fréquences sont balayées de la plus élevée à la plus basse (Figure 2.7b). Ce demi-cercle intercepte l'axe Z' à deux endroits, soit à gauche, correspondant aux hautes fréquences, et à droite, correspondant aux basses fréquences. À de hautes fréquences, la résistance mesurée correspond à celle de la solution électrolytique, soit R_{Ω} , alors qu'à basses fréquences, elle correspond à la somme de R_{Ω} et R_p . La conductivité ionique de la solution (σ en S/cm) est déterminée à partir de la valeur de R_{Ω} et de l'équation 2.3 :

$$\sigma = \frac{l}{A \times R_{\Omega}} = \frac{k'}{R_{\Omega}} \quad [2.3]$$

où l est la distance entre les électrodes (cm), A est l'aire géométrique des électrodes (cm^2) et k' (ou l/A) est la constante de cellule (cm^{-1}).

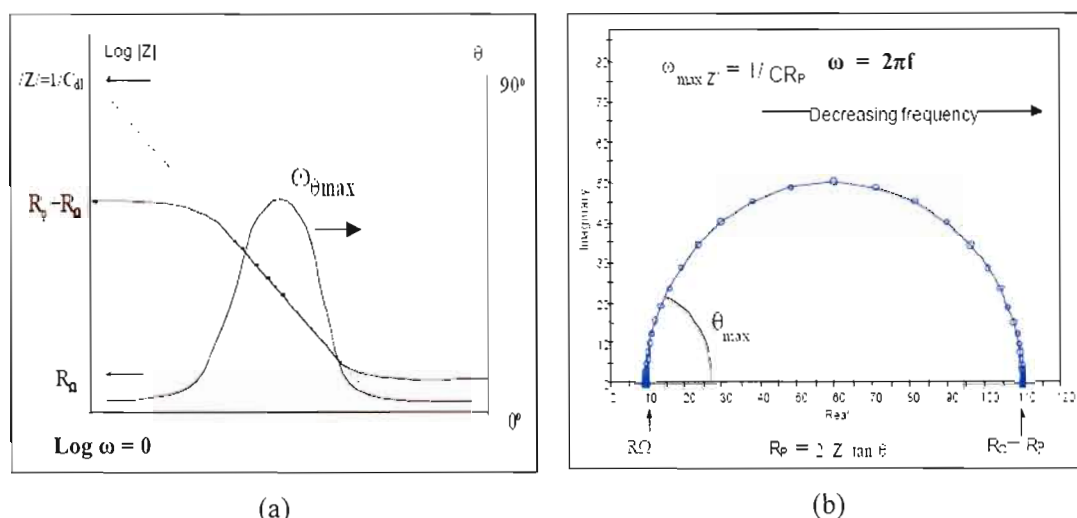


Figure 2.7 Représentation de l'impédance en fonction de la fréquence angulaire, ω , (a) par le graphique de Bode et (b) par le graphique de Nyquist.⁴³

Dans le cadre de ce projet, la fréquence a été balayée entre 1 MHz et 1 Hz, avec une amplitude du signal superposé de 10 mV, à l'aide d'un générateur de fréquences (Frequency Response Analyzer, Solartron 1255B) relié à un multipotentiostat (Solartron 1470). L'acquisition des données a été réalisée avec le logiciel ZPlot (Version 2,80, Scribners Associates, Inc.) sous environnement Windows tandis que le traitement de données a été fait à l'aide du logiciel ZView pour Windows (Version 2,70, Scribners Associates, Inc.). La résistance des solutions électrolytiques préparées dans ce travail a été déterminée en utilisant une microcellule de conductivité (WTW, Weilheim, D 82362) ayant deux électrodes de platine platinisé de même taille et pouvant contenir un volume égal ou inférieur à 0,1 mL (Figure 2.8a). Les bouts de la cellule ont été bouchés avec des embouts à pipette automatique recouverts de parafilm. La cellule a été thermostatée à différentes températures allant de 20 °C à 80 °C, par sauts de 5 °C, à l'aide d'un bain thermostaté (Programmable Temperature Controller, PolyScience) contrôlé par ordinateur. La constante de cellule, k' , a été déterminée à tous les mois à partir d'une solution standard de chlorure de potassium (Alfa Aesar, 0,117 M, $\Lambda = 15000 \mu\text{mho}$ à 25 °C) dont la conductivité est déjà connue. La valeur de k' est de l'ordre de $10,3 \text{ cm}^{-1}$.

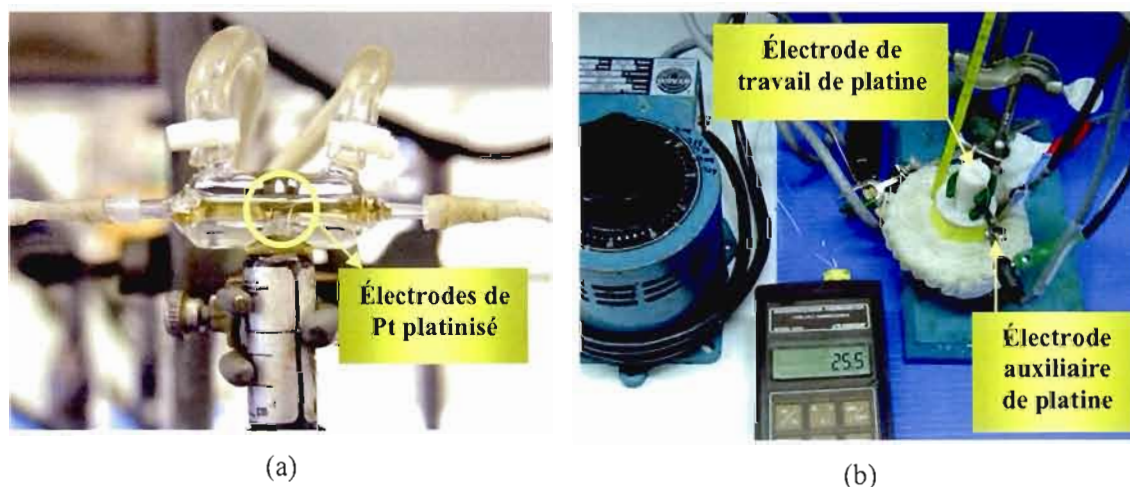


Figure 2.8 (a) Microcellule de conductivité utilisée pour les solutions électrolytiques et (b) montage employé pour mesurer la résistance des électrolytes gels.

La figure 2.8b présente le montage utilisé pour l'étude de la conductivité des gels électrolytiques. Comme déjà mentionné à la section 2.3.2, le gel chaud est coulé dans la cellule en Teflon puis refroidi jusqu'à température ambiante. Les électrodes utilisées sont des électrodes de platine de $0,95 \text{ cm}^2$ de surface, séparées l'une de l'autre par une distance de $0,4 \text{ cm}$, ce qui donne une constante de cellule (k') de $0,421 \text{ cm}^{-1}$. Leur polissage est décrit à la section 2.5.1. La cellule a été thermostatée entre 22°C et 60°C à l'aide d'une calotte chauffante remplie de sable reliée à un rhéostat (Staco Incorporated, type 3PN 1010). Un thermocouple (Omega Ingeneering, type J, $d = 0,020$, *L-0044J*) a été placé à l'intérieur de la cellule afin de mesurer avec précision la température du gel électrolytique même si un thermomètre a été utilisé pour lire la température du bain de sable.

2.4.2 Mesure de la viscosité

Les mesures de viscosité ont été obtenues à l'aide d'un viscosimètre électromagnétique (Viscosity Monitoring and Control Electronics, Cambridge Applied Systems) relié à un bain thermostaté. L'appareil a été calibré à partir d'une huile standard fournie par la compagnie. Seuls les électrolytes liquides ont été étudiés, puisque l'équipement n'a pas permis l'étude des gels électrolytiques. Lorsque le solvant utilisé était le EC-DMC, la gamme de température étudiée a été variée entre 25°C et 55°C et cette gamme a été prolongée à 80°C lorsque le EMITFSI était le solvant employé.

La viscosité est définie comme étant le déplacement d'une quantité de mouvement le long d'un gradient de vitesse. En d'autres mots, c'est le déplacement de molécules ayant des quantités de mouvement différentes.⁷ Lorsque les formes réduite et oxydée d'un couple redox sont dissoutes dans l'un ou l'autre des solvants étudiés, il y a un changement dans la viscosité de la solution, et ce, même si la concentration est très faible. Il est connu que les molécules volumineuses, comme les formes oxydées préparées dans le cadre de ce travail, modifient l'écoulement de la solution (fluide) sur une grande distance. Si la concentration, c , est faible, la viscosité de la solution, η , est alors liée à celle du solvant, η_0 ⁷ :

$$\eta = \eta_o (1 + [\eta]c + \dots) \quad [2.4]$$

La viscosité intrinsèque, $[\eta]$, est analogue à un coefficient du viriel et a pour dimensions l'inverse d'une concentration, ce qui se traduit par l'équation suivante⁷ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_o}{c \eta_o} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta/\eta_o - 1}{c} \right) \quad [2.5]$$

Il est toutefois difficile d'analyser et de comprendre les résultats obtenus par viscosité. La plupart des travaux se basent sur des observations empiriques et la détermination de la masse molaire d'une molécule est généralement basée sur des comparaisons avec des échantillons standards monodispersés. Ainsi, il a été trouvé que les solutions macromoléculaires respectent l'équation de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada⁷ :

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad [2.6]$$

où K et a sont des constantes dépendantes du solvant et du type de molécules qui y sont dissoutes, et \overline{M}_v est la masse molaire moyenne par viscosité.

Dans le cadre de ce projet, la viscosité est une mesure importante puisqu'elle est reliée au coefficient de diffusion des espèces réduite et oxydée du couple redox, déterminé par voltampérométrie cyclique, ainsi qu'au transport des ions en solution (conductivité et mobilité). Le transport des ions en solution peut être considéré comme le mouvement ionique dans un milieu visqueux continu. Cette mobilité ionique (u_+ : cations; u_- : anions) peut donc être reliée à la conductivité (σ) d'un système⁷ :

$$\sigma = 1000 zv (u_+ + u_-) FC \quad [2.7]$$

où $zv = z_+v_+ = |z_-|v_-$, avec $z_{+/-}$ et $v_{+/-}$ qui représentent respectivement la charge et le nombre stoechiométrique d'un ion donné. Dans cette équation, la concentration C est exprimée en

mole/L et F représente la constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mole). Cette relation laisse supposer que pour un électrolyte totalement dissocié, la conductivité de la solution est linéairement proportionnelle à sa concentration. Toutefois, il a été démontré que cette relation demeure une approximation, et ce, même à très faible concentration. En effet, une augmentation de la conductivité est observée lorsque la concentration ionique est augmentée, et ceci peut être expliqué par la présence d'un plus grand nombre de particules chargées par unité de volume. Au fur et à mesure que la concentration augmente, des interactions ions-ions ainsi que la formation de paires d'ions neutres sont possibles. Ceci a pour conséquence directe que l'augmentation de la conductivité est ralentie et à concentration très élevée, la conductivité peut être diminuée. La courbe de σ en fonction de la concentration possède alors un maximum (Figure 2.9a). La mobilité peut être reliée à la viscosité par la relation de Stokes⁴⁴ :

$$u = \frac{ze}{6\pi r \eta_0} \quad [2.8]$$

où e est la charge de l'électron ($1,62 \times 10^{-19}$ C), r est le rayon hydrodynamique de l'ion tenant compte des molécules d'eau de la sphère d'hydratation (dans le cas où l'eau est le solvant) et η_0 est la viscosité du solvant pur. Lorsque les ions se déplacent sous l'influence d'un champ électrique, une force s'opposant à ce mouvement, proportionnelle à leur vitesse, est alors développée. En combinant les deux relations précédentes, il est possible de poser que σ est inversement proportionnelle à la viscosité de la solution à une concentration donnée (η_c) :

$$\sigma = \frac{1000 v z e F}{6\pi} \left(\frac{z_+}{r_+} + \frac{|z_-|}{r_-} \right) \frac{C}{\eta_c} \quad [2.9]$$

La figure 2.9b démontre bien l'importance de la relation entre la conductivité et la viscosité qui illustre que le rapport σ/η demeure constant pour un électrolyte de même type et à la même concentration dans différents solvants. En accord avec l'équation 2.9, la figure 2.9a montre que la conductivité est directement proportionnelle au rapport C/η .

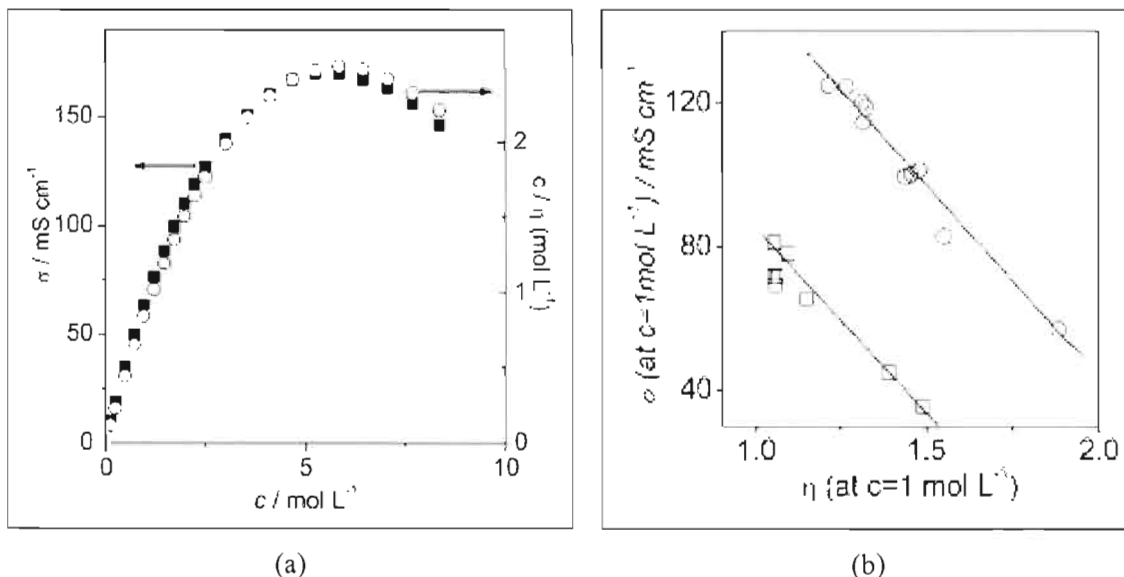


Figure 2.9 (a) Conductivité (σ) et rapport C/η en fonction de la concentration, et (b) conductivité en fonction de la viscosité (η) pour différents électrolytes à une concentration de 1 M dans différents solvants : (\square) électrolytes 1 : 1 : NaBr, NaCl, NaSCN, AgNO₃, NaNO₃, LiCl, acétate de sodium et NaH₂PO₄, et (O) électrolytes 2 : 1 : (NH₄)₂SO₄, BaCl₂, SrCl₂, CaCl₂, Na₂Cr₂O₇, MgCl₂, CoCl₂, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄ et tartrate de sodium.⁴⁴

La relation 2.9 n'est toutefois valide que pour des solutions du même électrolyte dans différents solvants et en considérant que $\eta_o \approx \eta_c$, et ce, à très faible concentration. Villullas et Ernesto⁴⁴ proposent une relation mathématique qui relie la conductivité et la viscosité, et ce, peu importe l'électrolyte et le solvant (solutions aqueuses et non aqueuses) :

$$\sigma = \frac{2 \sigma_{\max}}{(1 - \eta_o/\eta_c)} \left(1 - \frac{1}{2(1 - \eta_o/\eta_c)} (1 - \eta_o/\eta_c) \right) \quad [2.10]$$

où σ_{\max} est la conductivité maximale du système étudié, dont la viscosité à la concentration correspondant à σ_{\max} est donnée par η_c .

La viscosité d'une solution peut également être reliée au coefficient de diffusion d'un soluté par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi a \eta} \quad [2.11]$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T est la température absolue et a est le rayon de la particule considérée sphérique tenant compte de sa sphère de solvation. Le coefficient de diffusion d'une espèce peut donc être déterminé par des mesures de viscosité. Il importe toutefois de préciser que ce coefficient tient compte de toutes les espèces présentes dans le milieu électrolytique étudié. C'est donc un coefficient de diffusion global qui peut être déterminé à partir des résultats de la viscosité. Pour n'avoir que le coefficient de diffusion des espèces réduite ou oxydée, il faut passer par la voltampérométrie cyclique. Il est intéressant de comparer les coefficients de diffusion déterminés par voltampérométrie cyclique avec ceux obtenus par viscosité. Dans le cadre de ce projet, les mesures de viscosité servent à comprendre certains résultats obtenus, notamment les coefficients de diffusion déterminés par voltampérométrie cyclique et les conductivités des solutions électrolytiques.

2.5 Mesures électrochimiques

2.5.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une excellente technique pour étudier le phénomène d'oxydo-réduction d'un système électrolytique. Mais avant de présenter les conditions d'analyse employées dans ce travail, il est important de comprendre de quelle manière cette technique est utile dans le cadre de ce projet.

Au fil des années, la voltampérométrie cyclique a pris de plus en plus d'importance dans les études préliminaires de nouveaux systèmes électrochimiques et dans la compréhension de réactions complexes à l'électrode. Kissinger et Heineman⁴⁵ définissent cette technique comme étant la mesure du courant (I) résultant du balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique.

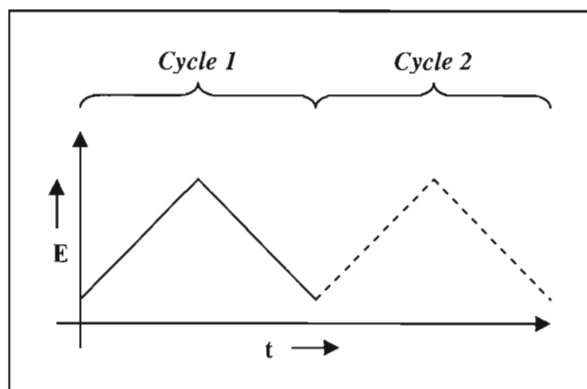


Figure 2.10 Courbe du potentiel d'électrode en fonction du temps caractéristique de la voltampérométrie cyclique.

Ce potentiel est contrôlé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, tandis que le courant est mesuré entre les électrodes de travail et auxiliaire. Le potentiel est balayé linéairement à une certaine vitesse (mV/s); la figure 2.10 montre que la variation du potentiel en fonction du temps est triangulaire.

Un système électrochimique est généralement étudié à l'aide d'un graphique du courant en fonction du potentiel. L'exemple de voltampérogramme cyclique présenté à la figure 2.11 permet de bien comprendre les relations mathématiques associées à cette technique. Il porte sur le couple redox ou le système réversible le plus connu dans le domaine de l'électrochimie, soit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM dans KCl 1 M qui agit comme sel support.

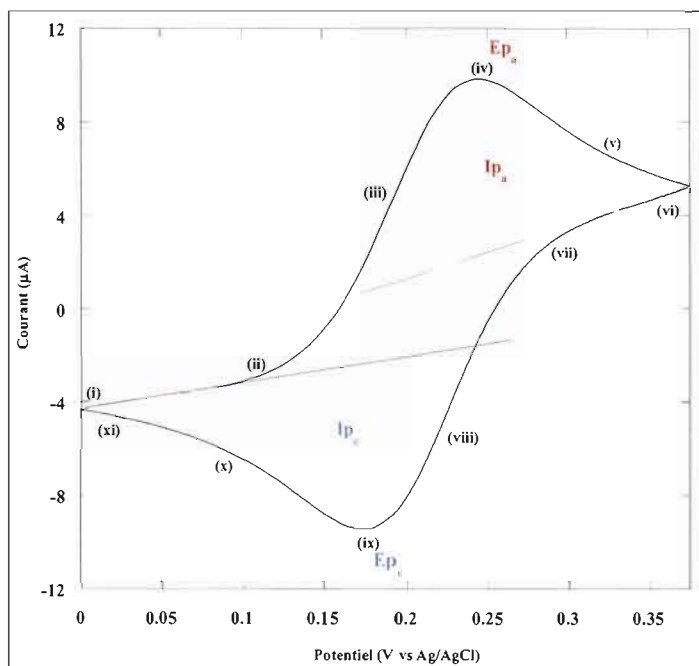


Figure 2.11 Voltampérogramme cyclique à une électrode de platine pour une solution aqueuse de ferricyanure/ferrocyanure de potassium 5 mM dans KCl 1 M pour le cinquième cycle à une vitesse de balayage de 5 mV/s (expérience réalisée durant ce projet, basée sur la référence 45).

En (i), un potentiel initial est appliqué et aucune réaction d'oxydation ni de réduction n'est observée. Toutefois, le courant observé est d'environ $-4 \mu\text{A}$ et non 0, ce qui peut être attribué au courant capacitif. Ce courant capacitif est dû au phénomène de double couche électrique qui est toujours présent lorsqu'une électrode est mise en contact avec un milieu électrolytique. De façon simple, la double couche électrique est constituée d'une électrode chargée et d'ions généralement solvatés et chargés de signe opposé. Au fil du temps, plusieurs modèles de double couche ont été proposés.⁷

- (i) Modèle de Helmholtz. C'est le modèle le plus simple qui suppose que les ions solvatés s'alignent dans un plan parallèle à la surface de l'électrode chargée de signe opposé dont ils sont tenus à distance par leur sphère d'hydratation. Le plan ainsi créé par ces charges ioniques se nomme *plan externe de Helmholtz*.
- (ii) Modèle de Gouy-Chapman. Contrairement au précédent modèle, celui-ci tient compte de l'effet de perturbation ou de désordre de l'agitation

thermique qui tend à rompre et à disperser les charges par rapport au plan externe rigide. Une analogie avec le modèle de Debye-Hückel servant à décrire l'atmosphère ionique autour d'un ion central peut être faite, sauf que l'ion central est remplacé par une électrode plane infinie. On parle alors de couche diffuse.

- (iii) Modèle de Stern. Ce modèle combine les deux modèles précédents, c'est-à-dire que les ions proches de l'électrode se retrouvent obligatoirement dans le plan rigide de Helmholtz, et ceux à l'extérieur de ce plan, suivent la distribution proposée par Gouy-Chapman qui dépend de plusieurs facteurs comme la concentration des ions, leur charge et la température de la solution. De plus, on suppose, par ce modèle, que l'adsorption spécifique d'ions est possible, comme le présente la figure 2.12. Dans ce cas, le *plan interne de Helmholtz* passe par le centre de ces ions qui ont perdu leur sphère de solvation. De plus, la figure 2.12 montre la présence d'une couche de molécules d'eau orientées à la surface de l'électrode (couche dipolaire de surface).

Ainsi, lorsqu'une électrode en contact avec un milieu électrolytique est polarisée, cela crée une double couche électrique qui se manifeste par la mesure d'un courant capacitif. Selon Bard et Faulkner⁸, le courant capacitif, I_c , est proportionnel à la vitesse de balayage du potentiel, ce qui est contraire au courant de pic, I_p , qui est plutôt proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ceci est important à savoir, puisqu'à haute vitesse de balayage, I_c devient relativement important et n'est plus négligeable. Par conséquent, lorsqu'un courant constant, I_{total} , est appliqué, seule une partie de celui-ci doit être considérée comme le courant faradique, I_f . Il faut donc soustraire le courant capacitif du courant mesuré afin d'obtenir le courant faradique, c'est-à-dire le courant impliqué dans une réaction faradique :

$$I_f = I_{total} - I_c \quad [2.12]$$

Le courant capacitif est obtenu en réalisant une voltampérométrie cyclique dans une solution qui ne contient que le solvant et le sel support, si tel est le cas, sans couple redox.

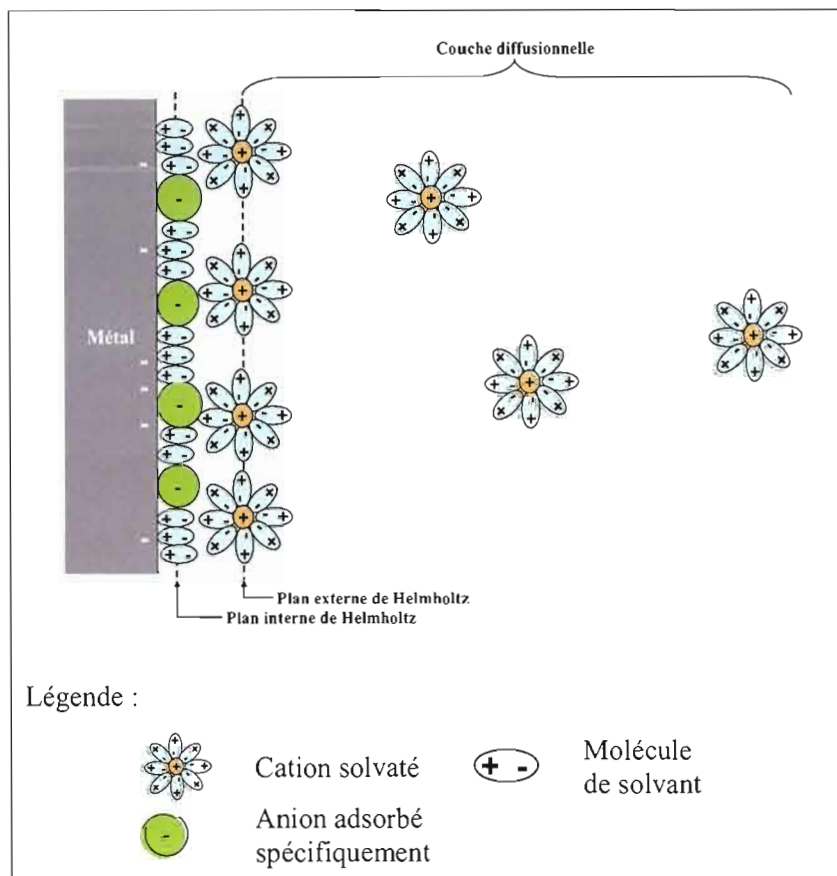
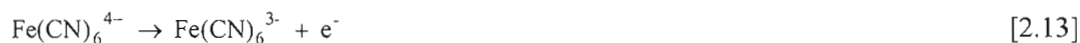


Figure 2.12 Modèle de double couche de Stern qui inclut ceux de Helmholtz et de Gouy-Chapman (illustration basée sur celle présentée par Bard et Faulkner)⁸.

Toutefois, il importe de mentionner qu'il arrive parfois que le couple redox contribue au courant capacitif, I_c , et ce, s'il est en concentration suffisante par rapport au sel support. Il faut donc porter une attention particulière à la concentration du couple redox employée afin d'éviter cette situation.

Poursuivons l'analyse du voltampérogramme cyclique de la figure 2.11. Il est possible d'observer que le courant augmente à partir de (ii). À cet endroit précis, le potentiel est suffisamment positif pour que l'oxydation des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ débute. Au fur et à mesure que l'oxydation se passe, le courant augmente ((ii) à (iv)) rapidement jusqu'à atteindre le sommet du pic anodique (iv). À ce potentiel, la concentration des ions ferrocyanure à la

surface de l'électrode est stable. À cette position correspondent le potentiel de pic d'oxydation, E_{pa} , et un courant de pic, I_{pa} , mesuré à l'aide de la ligne de base (Figure 2.11). Mais, la réaction d'oxydation se fait tout au long de l'augmentation et de la diminution du courant, ce qui correspond à la plage de potentiel allant de (ii) à (vi)⁴⁵ :



Lorsque le potentiel dépasse E_{pa} , le courant commence à diminuer ((iv) à (vi)), car la concentration des espèces Fe(CN)_6^{4-} se trouvant proches de l'électrode diminue suffisamment pour que la vitesse de la réaction ne soit plus simplement régie par le transport d'électrons (concentration nulle à l'électrode, lorsque le courant devient constant). En (vi), il est encore possible d'observer le courant capacitif, mais si celui-ci avait été soustrait, le courant observé en (vi) aurait été de 0 μA . Lorsque le potentiel revient vers des potentiels plus négatifs, le processus inverse se déroule. Un pic associé à la réaction de réduction des ions Fe(CN)_6^{3-} est alors observé (ix) et un potentiel de réduction, E_{pc} , et un courant de réduction, I_{pc} , peuvent y être associés.⁴⁵



Dans la technique de voltampérométrie cyclique, il est important de prendre en considération l'équation de Nernst :

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} \quad [2.15]$$

où $E^{\circ'}$ est le potentiel standard apparent, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole.K), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, et $C_o(0,t)$ et $C_R(0,t)$ sont respectivement la concentration à la surface de l'électrode, au temps t , de la forme oxydée et de la forme réduite. Ce qui est intéressant, c'est d'interpréter cette équation en fonction du potentiel auquel on se trouve et de la distance des ions par rapport à l'électrode. La figure 2.13 présente un exemple tiré de l'article de Kissinger et Heineman.⁴⁵ Avant de poursuivre

l'explication, il importe de mentionner qu'aux États-Unis, la convention est inversée par rapport à celle au Canada. Ainsi, contrairement à nous, les Américains balayent les potentiels des valeurs positives (qui se retrouvent à gauche du graphique) vers les valeurs négatives (qui se retrouvent à droite du graphique). De plus, les courants cathodiques sont positifs et vice-versa pour les courants anodiques, contrairement à la convention canadienne qui stipule le contraire, c'est-à-dire que les courants réducteurs sont négatifs et que ceux oxydatifs sont positifs. Le rectangle rouge entourant l'axe des x sur la figure 2.13a indique justement cette différence. La figure 2.13b démontre bien la relation existant entre la concentration des deux espèces électroactives présentes dans le milieu électrolytique, en fonction de la distance de séparation de l'électrode, et il est possible de comprendre que ce système est Nerstien, c'est-à-dire qu'il est réversible comme le prédit l'équation 2.15. Ainsi, la relation logarithmique entre le potentiel, E, et le rapport $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$, qui correspond au rapport $C_O(0,t)/C_R(0,t)$ présenté à l'équation 2.15, se reflète par un rapide changement dans la région où $E = E^0$, c'est-à-dire que $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1$. Ceci cause donc une augmentation rapide du courant cathodique lorsque le potentiel est balayé vers des potentiels négatifs (« b » à « d »).⁴⁵

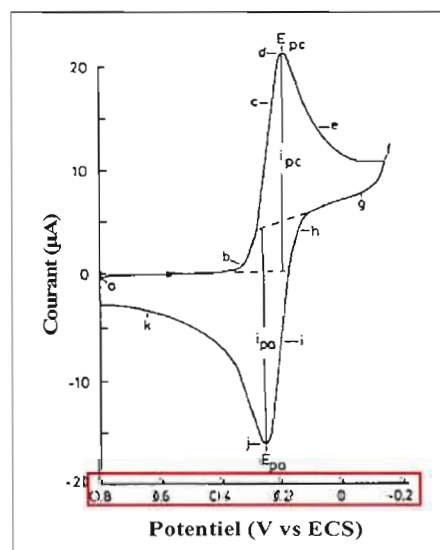
Le courant observé sur le voltampérogramme cyclique, à un potentiel donné, est relié à la pente du graphique de la concentration des espèces électroactives en fonction de la distance par rapport à l'électrode. Le courant peut être exprimé par la relation 2.16 :

$$i = n F A D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad [2.16]$$

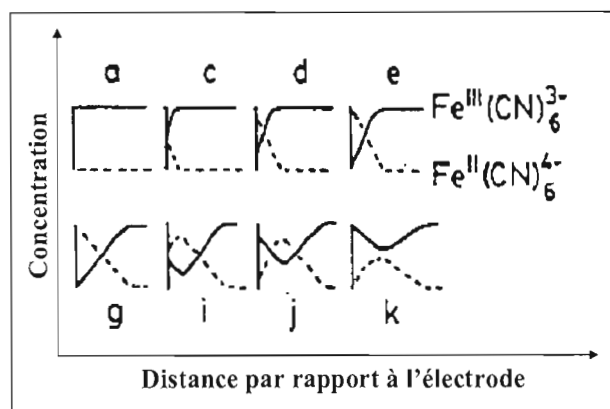
où les différents paramètres ont la signification habituelle. Ainsi, la pente $(\partial C / \partial x)_{x=0}$ du graphique « a » de la figure 2.13b est nulle et le courant est également quasi-nul comme il est possible de le constater à la figure 2.13a. Par la suite, en balayant négativement le potentiel, $(\partial C / \partial x)_{x=0}$ (la pente) augmente comme il est possible de l'observer sur les graphiques « c » et « d », ce qui correspond à une augmentation du courant (Figure 2.13a). Les profils « e » et « g » correspondent à une diminution de $(\partial C / \partial x)_{x=0}$ qui est due au fait que la

concentration des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ à la surface des électrodes n'est plus suffisamment importante par rapport à la concentration des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ formées. Une diminution du courant est alors observée sur le voltampérogramme. Finalement, en balayant vers des potentiels positifs, l'inverse est observé (profils « i », « j » et « k »).⁴⁵ Il est donc possible d'observer que le courant mesuré en voltampérométrie cyclique dépend en grande partie de la variation de concentration à la surface de l'électrode de travail. Ceci peut également être corroboré par l'équation de Randles-Sevcik, présentée dans le tableau 2.3(i), qui relie le courant de pic à la concentration des espèces électroactives pour un système réversible.

En voltampérométrie cyclique, certains paramètres comme le courant de pic anodique (i_{pa}) et cathodique (i_{pc}), le potentiel de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}), le potentiel redox (E_{redox}) et le potentiel standard apparent ($E^{\circ'}$) sont très importants. Pour mesurer les courants de pic, il suffit d'extrapoler la ligne de base associée à chaque pic comme le démontre la figure 2.11 (lignes rouge et bleue).



(a)



(b)

Figure 2.13 (a) Voltampérogramme cyclique pour une solution aqueuse du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et (b) profil correspondant de la concentration de la solution adjacente à la surface de l'électrode en fonction de la distance pour les espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.⁴⁵

Ceci est facile à réaliser lorsque le système redox est dit réversible, mais peut devenir plus complexe lorsqu'il s'agit de systèmes redox quasi-réversibles ou irréversibles. Il est donc important de porter une attention particulière à la détermination des courants de pic (I_p). Quant au potentiel de pic (E_p), celui-ci correspond au potentiel au sommet du pic de réduction ou d'oxydation comme l'indique également la figure 2.11. Toutefois, les courants et les différents potentiels peuvent être calculés mathématiquement, mais ces relations mathématiques seront modifiées tout dépendant de la réversibilité du système étudié. Le tableau 2.3 présente les différentes caractéristiques et relations mathématiques associées à chaque système.

Tableau 2.3
Caractéristiques et relations mathématiques des systèmes réversible, quasi-réversible et irréversible⁸

Système	Réaction chimique	Caractéristiques
Réversible		(i) Détermination du courant de pic selon l'équation de Randles-Sevcik : $I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O v^{1/2}$
		(ii) Détermination du potentiel de pic à partir de $E_{1/2}$: $E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{28,5}{n} \text{ mV à } 25^\circ \text{C}$ ou $ E_p - E_{p/2} = 2,20 \frac{RT}{nF} = \frac{56,5}{n} \text{ mV à } 25^\circ \text{C}$
	Ox + e ⁻ ↔ Red	(iii) Détermination de la différence de potentiel (ΔE_p) ; indépendante de la vitesse de balayage : $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} \approx \frac{59}{n} \text{ mV à } 25^\circ \text{C}$
	Le transfert d'électrons à la surface de l'électrode est très rapide.	Le nombre d'électrons échangés peut également être déterminé à partir de cette relation.
		(iv) Le potentiel standard apparent se trouve à mi-chemin entre les deux potentiels de pic : $E^{o'} = \frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2}$
		(v) $I_{p_a}/I_{p_c} = 1$
		(vi) Caractérisation du système en fonction du paramètre Λ , égal à $k^0/(D f v)^{1/2}$, si D_O et $D_R = D$ et où $f = F/RT$, et de la constante de vitesse hétérogène standard, k^0 : $\Lambda \geq 15$ et $k^0 \geq 0,3 v^{1/2} \text{ cm/s}$.

Quasi-réversible	<div data-bbox="385 336 661 411"> $\text{Ox} + e^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Red}$ </div> <p data-bbox="385 443 661 555">La cinétique de transfert d'électrons est limitée, ce qui oblige de considérer la relation inverse.</p> <div data-bbox="708 347 1872 515"> <p>(i) Détermination du courant :</p> $I = F A D_O^{1/2} C_O f^{1/2} v^{1/2} \Psi(E)$ <p>(ii) Caractérisation du système en fonction du paramètre Λ et de la constante de vitesse hétérogène standard, k^0 : $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$ et $0,3v^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s.</p> </div>
Irréversible	<div data-bbox="363 794 683 842"> $\text{Ox} + e^- \xrightarrow{k_f} \text{Red}$ </div> <p data-bbox="395 874 651 962">Le transfert d'électrons à la surface de l'électrode est très lent.</p> <div data-bbox="708 560 1872 1189"> <p>(i) Détermination du courant de pic selon une équation rappelant celle de Randles Sevcik :</p> $I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A D_O^{1/2} C_O v^{1/2}$ <p>où α est le coefficient de transfert relié à la constante de vitesse hétérogène standard, k^0.</p> <p>(ii) Détermination de k^0 selon l'équation suivante :</p> $I_p = 0,227 F A C_O k^0 \exp[-\alpha f (E_p - E^{\circ'})]$ <p>$-\alpha f$ est donné par la pente du graphique de $\ln I_p$ en fonction de $(E_p - E^{\circ'})$, déterminé à différentes vitesses de balayage, tandis que l'ordonnée à l'origine représente k^0.</p> <p>(iii) Détermination du potentiel de pic :</p> $E_p = E^{\circ'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_O^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$ $\text{ou } E_p - E_{p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47,7}{\alpha} \text{ mV à } 25^\circ \text{C}$ <p>(iv) Caractérisation du système en fonction du paramètre Λ et de la constante de vitesse hétérogène standard, k^0 : $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$ et $k^0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s.</p> </div>

n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction étudiée ; A est l'aire de l'électrode de travail (cm^2) ; D_O est le coefficient de diffusion de la forme oxydée (cm^2/s) ; C_O est la concentration de la forme oxydée (mole/cm^3) ; v est la vitesse de balayage (V/s), $E_{p/2}$ est le potentiel de demi-pic, où $I = I_p/2$ (V) ; $E_{1/2}$ est le potentiel entre E_p et $E_{p/2}$ (V) ; $\Psi(E)$ est la fonction de courant quasi-réversible.

L'importance de cette technique dans l'étude de systèmes électrolytiques peu ou pas étudiés est facilement compréhensible. À partir du voltampérogramme et des différents paramètres déterminés graphiquement ou mathématiquement, il est possible de comprendre comment la réaction d'oxydo-réduction associée à un système se déroule et de qualifier de réversible, de quasi-réversible ou d'irréversible ce même système électrolytique. Il est également possible de déterminer le coefficient de diffusion des espèces dans une solution ou un gel électrolytique, et ceci à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik et du graphique du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ce coefficient est important dans le sens qu'il peut être relié à d'autres paramètres importants comme la viscosité (voir section 2.4.2). Cette technique permet aussi, couplé à la chronoampérométrie à double saut de potentiel, de déterminer le mécanisme associé au système étudié, tout comme de déterminer si le système en question est limité par la diffusion. Cette technique revêt donc une grande importance dans le cadre de ce projet, puisque le système des thiourées cycliques est peu connu et c'est donc cette technique qui a donné le plus de résultats et de réponses aux nombreuses questions. L'étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée sur les systèmes électrolytiques liquides et gels. Dans les deux cas, le montage électrochimique a été relié à un multipotentio-stat (Solartron 1470) dont l'interface était branchée à un ordinateur. Le logiciel d'utilisation a été CorrWare pour Windows (Version 2.8c, Scribner Associates, Inc.) et le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel CorrView pour Windows (Version 2.70, Scribner Associates, Inc.). Les vitesses de balayage étudiées ont été 1, 5, 20, 50, 75, 100, 250 et 500 mV/s et pour chacune de ces vitesses, 15 cycles ont été réalisés, sauf exception. Un potentiel en circuit ouvert a été mesuré avant (3-4 heures) et après (1 heure) le cyclage à différentes vitesses de balayage. Les cycles ont tous débuté à ce potentiel allant vers des potentiels positifs, puis revenant vers des potentiels négatifs et se terminant au potentiel en circuit ouvert. Ce potentiel est différent selon le couple redox étudié et le solvant utilisé, et donne une bonne indication sur la stabilité du système à l'étude, c'est-à-dire si un équilibre est atteint à la surface de l'électrode de travail. La plage de potentiel et le potentiel en circuit ouvert ont donc été différents pour chaque type d'électrolyte. La figure 2.14 présente la cellule électrochimique utilisée pour l'étude des électrolytes liquides. Il s'agit d'une cellule de verre en forme de cœur comportant trois ouvertures afin d'y insérer les différentes électrodes.

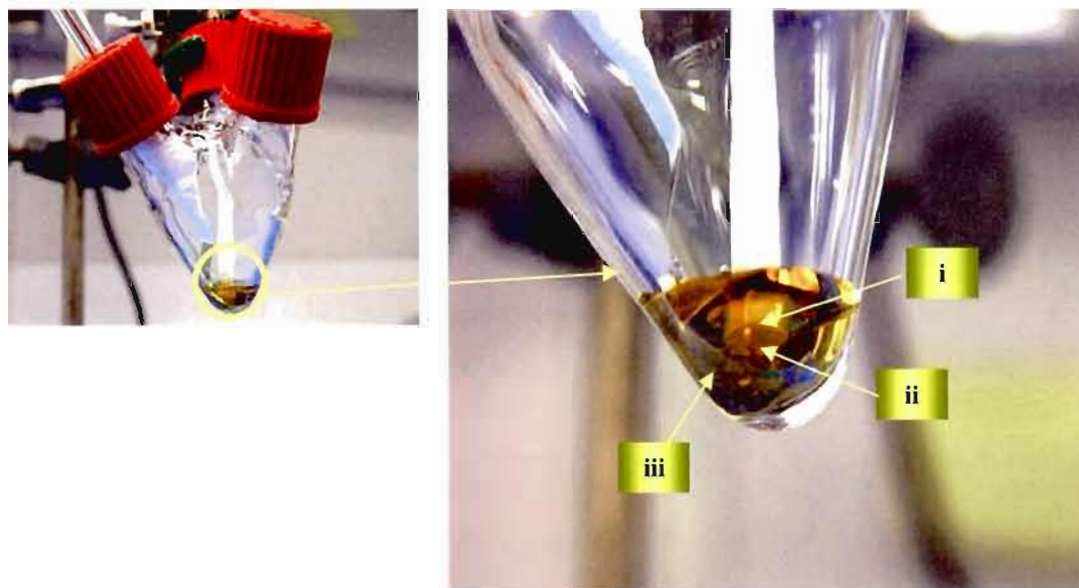


Figure 2.14 Montage électrochimique utilisé pour l'étude des électrolytes liquides par voltampérométrie cyclique : (i) électrode de travail (Pt) ; (ii) électrode de référence (pseudo-référence, Ag) ; (iii) électrode auxiliaire (Pt).

Elle a été conçue spécialement pour des petits volumes (0,1 mL à 1,5 mL). Les trois électrodes utilisées sont les suivantes :

- (i) une électrode de travail de platine d'une surface de $0,0249 \text{ cm}^2$ (Bioanalytical System, MF-2015) ;
- (ii) une électrode de référence, ou plutôt une pseudo-référence, qui est en fait un fil d'argent (Acros Organics, 99,9 %, $d = 0,5 \text{ mm}$) ;
- (iii) une électrode auxiliaire constituée d'une plaque de platine d'une surface de 1 cm^2 (Aldrich, épaisseur de $0,1 \text{ mm}$ et pureté de 99,9%).

Il est important que l'électrode auxiliaire soit au moins dix fois plus grande que l'électrode de travail afin de ne pas limiter le processus étudié. De plus, le fil d'argent n'est pas tout à fait une électrode de référence, mais il est plutôt qualifié de pseudo-référence. Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature, il est souvent nécessaire de ramener les potentiels observés en fonction de l'électrode normale d'hydrogène (ENH, 0 V) qui est souvent la référence présentée dans les divers ouvrages consultés. Ainsi, lorsque le fil d'argent est dans le EC-DMC avec TBAP 0,3 M, il faut ajouter 0,15 V aux potentiels mesurés afin de ramener le tout en fonction de ENH, tandis que dans le EMITFSI, il faut

plutôt retirer 0,06 V pour que les potentiels soient ramenés en fonction de ENH. Ceci a été déterminé en utilisant le ferrocène comme étalon interne dans les deux solvants étudiés. Ces trois électrodes ont été polies avant leur utilisation. Pour l'électrode de travail, le polissage s'est fait de façon mécanique, c'est-à-dire en utilisant une polisseuse électrique (Carveth Metallurgical Ltd. & Buelher Ltd.). Lors du polissage, les recommandations faites par la compagnie ont été suivies afin d'éviter tout bris. Ainsi, un polissage a été réalisé à l'aide d'un tapis de nylon (Buelher, 8x0 Nylon Cloth PSA) et de deux types de pâtes de polissage. Les trois premiers polissages ont été réalisés avec une pâte de diamant de 1 micron (Buelher, Metad II). Entre chacun des polissages, l'électrode a été abondamment rincée à l'eau. Par la suite, deux polissages avec une pâte d'alumine de 0,05 micron (Buelher, Gamma) ont été réalisés et là encore, l'électrode a été rincée abondamment entre les polissages. L'électrode a ensuite été placée dans un petit contenant avec de l'eau qui a été mis dans un bain à ultrasons (VWR, modèle 75T) pendant 20 minutes afin de dissoudre les petites particules d'alumine qui ont tendance à adhérer à sa surface. Cette même étape a été répétée, mais en trempant l'électrode dans l'acétone ou le méthanol. Pour ce qui est de l'électrode auxiliaire, celle-ci a subi un traitement à la flamme pendant quelques minutes. De façon générale, cela suffit pour la nettoyer. Par contre, afin de la maintenir en bon état, un polissage manuel a été réalisé au moins une fois par mois. De façon générale, il s'agit du même traitement réalisé pour l'électrode de travail à exception près. En effet, un polissage manuel a été préféré et l'électrode a été frottée avec un coton tige et non sur un tapis de nylon. Finalement, l'électrode de référence a été polie avec du papier sablé (Buelher, Carbimet Paper Disc, P1200) et ce, deux ou trois fois suivi d'un rinçage à l'acétone. Par la suite, le fil d'argent a été placé dans un contenant avec de l'acétone qui a été placé dans le bain à ultrasons pendant 20-30 minutes. Après avoir été séchées avec un papier doux, les trois électrodes ont été installées dans la cellule électrochimique de façon à ce que l'électrode auxiliaire englobe les électrodes de travail et de référence sans entrer en contact avec elles (Figure 2.14). La solution électrolytique a été ajoutée à la toute fin à l'aide d'une seringue afin d'éviter la formation de bulles à la surface des électrodes.

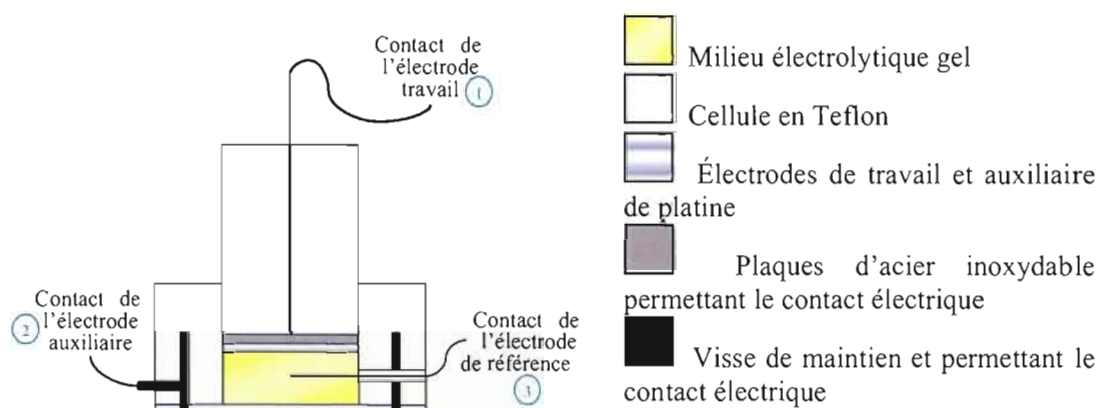
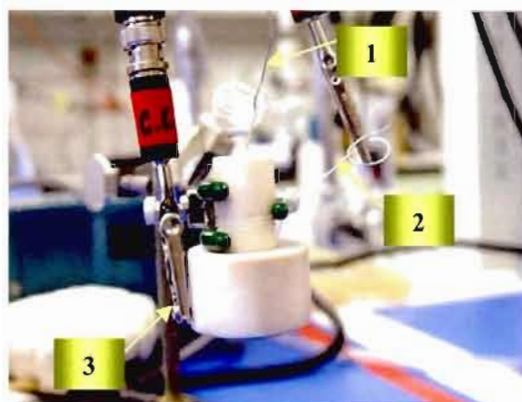


Figure 2.15 Montage électrochimique utilisé pour l'étude des électrolytes gels par voltampérométrie cyclique.

La figure 2.15 présente le montage utilisé pour l'étude des gels électrolytiques par voltampérométrie cyclique. Dans ce montage, la surface de l'électrode de travail a dû être amoindrie et pour ce faire, une pellicule de parafilm ayant un trou de diamètre connu y a été collée. Ceci donne une électrode dont la surface est de $0,28 \text{ cm}^2$. Quant à l'électrode auxiliaire, elle a une surface de $0,95 \text{ cm}^2$, et même si elle n'est pas dix fois plus grande que l'électrode de travail, elle n'a pas été limitante dans le cadre de ce projet. Ces deux électrodes sont des plaques de platine et par conséquent, elles ont subi le même type de polissage que l'électrode auxiliaire de la figure 2.14. Tout comme pour le montage électrochimique présenté pour les liquides électrolytiques, l'électrode de référence est un fil d'argent et la façon de le polir reste la même que précédemment. Il faut répéter ici que le gel est coulé dans la cavité lorsqu'il est très chaud, qu'il est ensuite refroidi légèrement, que

l'électrode de travail est placée par-dessus et que la cellule est fermée. Les électrodes auxiliaire et de référence sont installées sur le montage avant que le gel n'y soit mis.

2.5.2 Chronoampérométrie à double saut de potentiel

La chronoampérométrie à double saut de potentiel est une technique très utile qui, combinée à la voltampérométrie cyclique, permet d'étudier le mécanisme d'une réaction se déroulant à l'électrode de travail. De façon générale, cette technique consiste à appliquer un premier saut de potentiel qui génère une espèce qui sera détectée et étudiée en appliquant un second saut de potentiel. Ce second potentiel peut être n'importe où sur une large gamme de potentiels, mais habituellement celui-ci correspond au potentiel associé à la réaction inverse. Appliquons, par exemple, un premier potentiel, E_1 , qui est suffisamment positif pour oxyder l'espèce R et ainsi générer l'espèce O. Le second potentiel, E_2 , va réduire l'espèce O pour la retransformer en l'espèce R. Ainsi, en générant une espèce par E_1 et en la détectant en appliquant E_2 , il est possible d'évaluer sa participation à une réaction chimique sur une période de temps déterminée. C'est donc une technique qui est surtout utile en condition de diffusion linéaire semi-infinie et non dans le cas d'un régime d'état stationnaire.⁸

Prenons l'exemple d'une situation limitée purement par la diffusion. Le temps, t_f , et le courant, I_f , correspondent au temps et au courant associés à la réaction dite « forward », c'est-à-dire à la réaction qui se déroule lors de l'application de E_1 . Par ailleurs, t_r et I_r correspondent au temps et au courant associés à la réaction dite « reverse », soit à la réaction inverse se déroulant lorsque E_2 est appliqué après une période de temps τ . Le graphique du courant en fonction du temps relié à ce cas de chronoampérométrie à double saut de potentiel est présenté à la figure 2.16. Le rapport I_r/I_f peut alors être exprimé par l'équation suivante⁸ :

$$\frac{-I_r}{I_f} = \left(\frac{t_f}{t_r - \tau} \right)^{1/2} - \left(\frac{t_f}{t_r} \right)^{1/2} \quad [2.17]$$

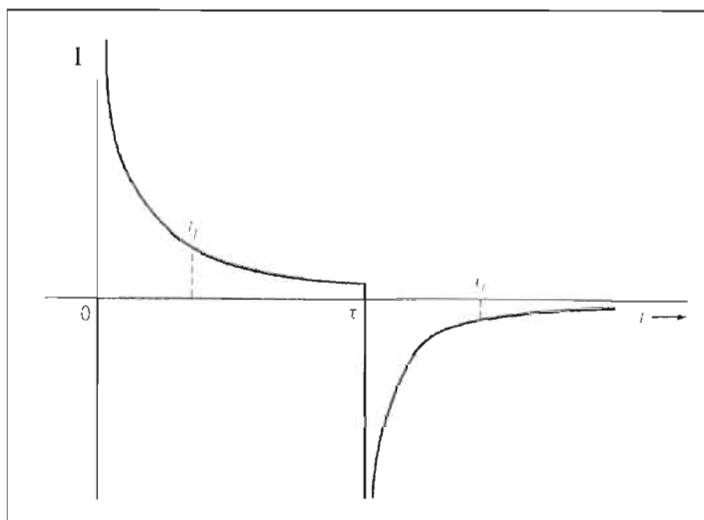


Figure 2.16 Réponse du courant en fonction du temps lors d'une chronoampérométrie à double saut de potentiel.⁸

Si t_f et t_r sont sélectionnés en paires de façon à ce que $t_r - \tau = t_f$, il est possible de simplifier l'équation précédente qui devient :

$$\frac{-I_r}{I_f} = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{t_r}\right)^{1/2} \quad [2.18]$$

En déterminant le rapport $-I_r/I_f$ pour différentes valeurs de t_r , il est possible de vérifier si le tracé correspond à la courbe du graphique de $-I_r/I_f$ en fonction de t_r/τ . Ainsi, si la courbe expérimentale dévie de celle présentée à la figure 2.17, cela signifie que la réaction à l'électrode est plus complexe que la simple réaction $O + ne^- \leftrightarrow R$.⁸

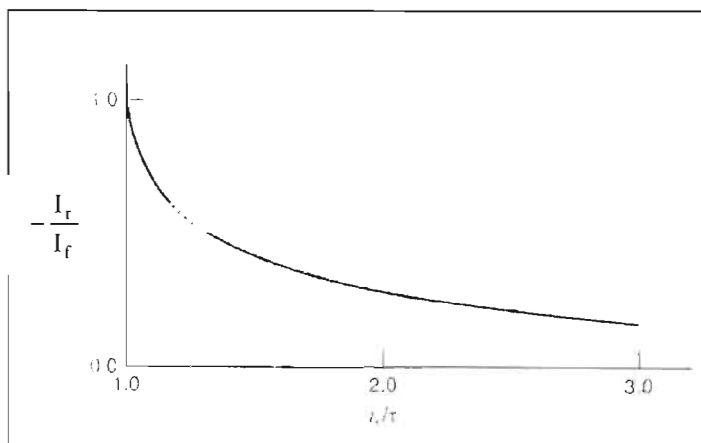


Figure 2.17 Courbe représentant un système $O + ne^- \leftrightarrow R$ limité uniquement par la diffusion.⁸

Comme mentionné précédemment, la chronoampérométrie à double saut de potentiel est idéale pour déterminer le type de mécanisme associé aux pics d'oxydation et de réduction observés sur le voltampérogramme cyclique d'un système électrochimique donné. La voltampérométrie cyclique donne une bonne idée du mécanisme présent, mais la chronoampérométrie permet de le confirmer. Il existe plusieurs types de mécanismes; le tableau 2.4 présente un résumé des plus courants.

Tableau 2.4Classification des mécanismes de réactions électrochimiques les plus courants⁸

Type de mécanisme	Description	Réactions
Mécanisme CE	L'espèce électroactive, O, est générée chimiquement avant le transfert de charges à l'électrode.	$Y \leftrightarrow O$ $O + ne^- \leftrightarrow R$
Mécanisme EC	Le produit de la réaction à l'électrode, R, réagit chimiquement pour produire une espèce qui n'est pas électroactive au potentiel de réduction de O.	$O + ne^- \leftrightarrow R$ $R \leftrightarrow X$
Mécanisme catalytique (EC')	Réaction entre R et Z (espèce non électroactive) en solution afin de générer O. Si $Z \gg O \rightarrow$ Réaction de pseudo ordre 1.	$O + ne^- \leftrightarrow R$ $R + Z \rightarrow O + Y$
Mécanisme EE	Le produit de la première réaction de transfert de charge subit également un transfert de charge.	$A + e^- \leftrightarrow B$ $B + e^- \leftrightarrow C$
Mécanisme ECE	Un second transfert de charges a lieu lorsqu'un produit de la réaction chimique est électroactif aux potentiels du transfert de charges O_1/R_1 .	$O_1 + n_1e^- \leftrightarrow R_1$ $R_1 \rightarrow O_2$ $O_2 + n_2e^- \leftrightarrow R_2$
Mécanisme $\vec{E}C\vec{E}$	Le produit d'une réaction chimique suivant la réduction de A est oxydé aux potentiels où A est réduit.	$A + e^- \leftrightarrow A^-$ $A^- \rightarrow B^-$ $B^- - e^- \leftrightarrow B$
"Square scheme"	2 réactions de transfert de charge sont couplées à 2 réactions chimiques.	$A + e^- \leftrightarrow A^-$ $\uparrow \qquad \qquad \uparrow$ $B + e^- \leftrightarrow B^-$

Par exemple, dans le cas du système thiourée cyclique/disulfure étudié dans le cadre de ce projet, un mécanisme EC en oxydation et en réduction avait été avancé comme hypothèse. Ce mécanisme consiste en une première étape électrochimique (E), c'est-à-dire impliquant au moins un électron dans la réaction, couplé à une réaction chimique (C). Cette hypothèse était basée sur des explications déjà avancées dans la littérature sur les thiolates et les thiols. Ainsi, de façon générale, $-I_r/I_f$ diminue en fonction de τ . Par contre, si ce rapport est égal à 1, cela suggère un mécanisme électrochimique seul, et ce, pour un système réversible

seulement.⁴⁶ Par contre, il se peut que ce soit un mécanisme ECE, c'est-à-dire que les étapes électrochimique et chimique sont couplées à une troisième réaction qui est électrochimique.

L'étude mécanistique a été réalisée en employant un seul des couples redox étudiés dans ce travail, et dans un seul solvant, soit la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione et son disulfure dans le mélange EC-DMC contenant du TBAP 0,3 M. Ce couple redox a été choisi parmi les quatre couples étudiés dans le cadre de ce travail car il est présenté dans la littérature. Ce choix a été effectué en faisant l'hypothèse que toutes les thiourées et les disulfures synthétisés s'oxydent et se réduisent de la même façon, donc que le mécanisme est le même, et ce, peu importe le solvant utilisé. Chacune des deux espèces électroactives a été étudiée séparément à partir d'une solution de concentration 0,05 M. Le montage électrochimique utilisé est le même montage que celui employé en voltampérométrie cyclique (voir figure 2.14). Six temps de relaxation ont été choisis : $\tau = 2$ s, 5 s, 10 s, 15 s, 50 s et 100 s, et les potentiels appliqués sont présentés dans le tableau 2.5. Le choix des potentiels a été fixé suite aux études voltampérométriques.

Tableau 2.5

Potentiels appliqués lors de la chronoampérométrie à double saut de potentiel

	Rapport 1 :0 (0,05 M) (Forme Red seulement)	Rapport 0 :1 (0,05 M) (Forme Ox seulement)	Temps
E_{initial}	0,76 V (aucune réaction ne se passe)	0,25 V (aucune réaction ne se passe)	100 s
E₁ (premier saut)	1,17 V (Réaction d'oxydation)	0,55 V (Réaction de réduction)	τ
E₂ (deuxième saut)	0,46 V (Réaction de réduction)	0,83 V (Réaction d'oxydation)	τ
E_{final}	0,76 V (aucune réaction ne se passe)	0,25 V (aucune réaction ne se passe)	10 s

2.6 Mesures par spectroscopie UV-visible

Les propriétés d'absorption de certains milieux électrolytiques, tout particulièrement les formes réduite et oxydée du couple redox A et I_2 , ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette technique consiste en la détermination de la variation de l'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde. Bref, cette technique ne permet pas de déterminer directement le pourcentage de lumière absorbée, mais permet seulement de comparer les échantillons entre eux.

Les solutions électrolytiques analysées sont la forme réduite du couple A seule, la forme oxydée du couple redox A seule et I_2 . Chacune de ces espèces ont été dissoutes dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M et puisque la forme I^- n'y est pas soluble, elle n'a donc pu être étudiée. Évidemment, le but de cette analyse est de comparer les propriétés d'absorption du couple redox que l'on considère comme étant le meilleur dans le cadre de ce projet, soit le couple redox A, et le médiateur utilisé dans les pile Grätzel, I_2/I^- . Comme ces espèces ne possèdent pas toutes la même absorptivité molaire, ϵ , cette valeur a tout d'abord été déterminée puis comparée. Ainsi, pour chaque espèce, cinq solutions de concentrations différentes ont été préparées et analysées :

- (i) espèce réduite du couple A : 0,3 M; 0,2 M; 0,1 M; 0,05 M et 0,025 M;
- (ii) espèce oxydée du couple A : 0,3 M; 0,2 M; 0,1 M; 0,05 M et 0,025 M;
- (iii) espèce I_2 : 0,0036 M; 0,0018 M; 0,00072 M; 0,00036 M et 0,00018 M.

Toutes les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre (Varian) et une cellule de quartz semi-micro de 1 mL (VWR International, chemin optique de 10 mm).

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES

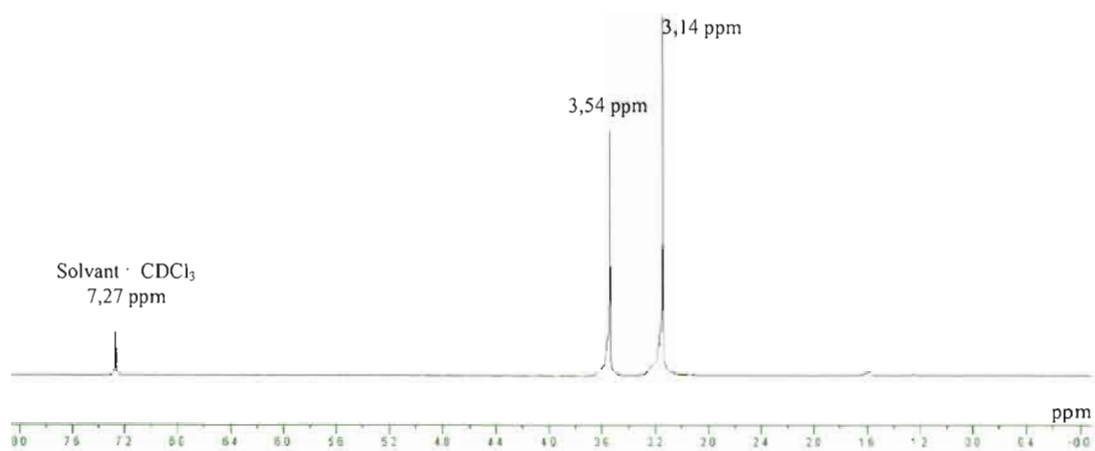
3.1 Détermination des structures des thiourées cycliques et des disulfures

3.1.1 Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN¹H et RMN¹³C)

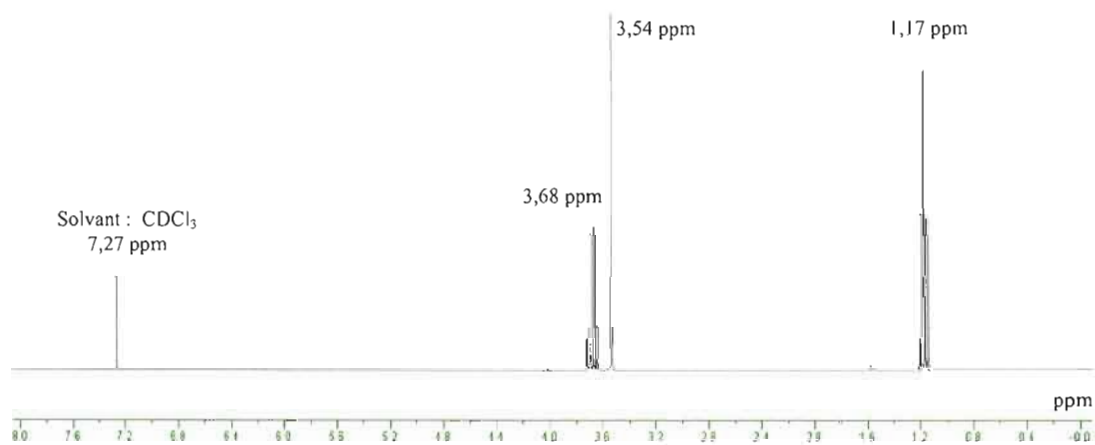
3.1.1.1 RMN¹H et ¹³C des thiourées cycliques (formes réduites)

Tous les produits synthétisés, c'est-à-dire les quatre thiourées cycliques ainsi que les quatre disulfures correspondants, ont été caractérisés par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire ou RMN. Les thiourées (formes réduites) ont tout d'abord été caractérisées par RMN du proton. La figure 3.1 présente les spectres RMN¹H obtenus pour chaque thiourée cyclique. En RMN, il importe de faire référence à une fréquence de retournement de spin étalon, soit celle du tétraméthylsilane (TMS), ν_{TMS} , afin de mieux définir le déplacement chimique (en ppm). Il existe une relation mathématique qui relie la fréquence de résonance, ν_1 , et son déplacement chimique, δ_1 , par rapport au TMS. Ainsi, il est possible d'utiliser une autre référence, comme le chloroforme deutéré qui a été utilisé dans le cadre de ce travail, mais le déplacement chimique de cette dernière a préalablement été défini par rapport au TMS.

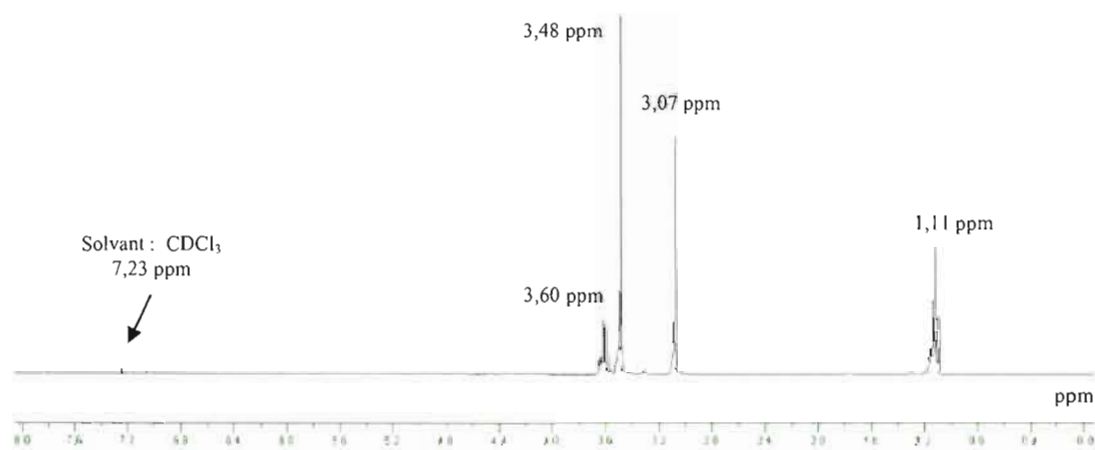
$$\delta_1 = \frac{(\nu_{\text{TMS}} - \nu_1)}{\nu_{\text{TMS}}} \quad [3.1]$$



(a)



(b)



(c)

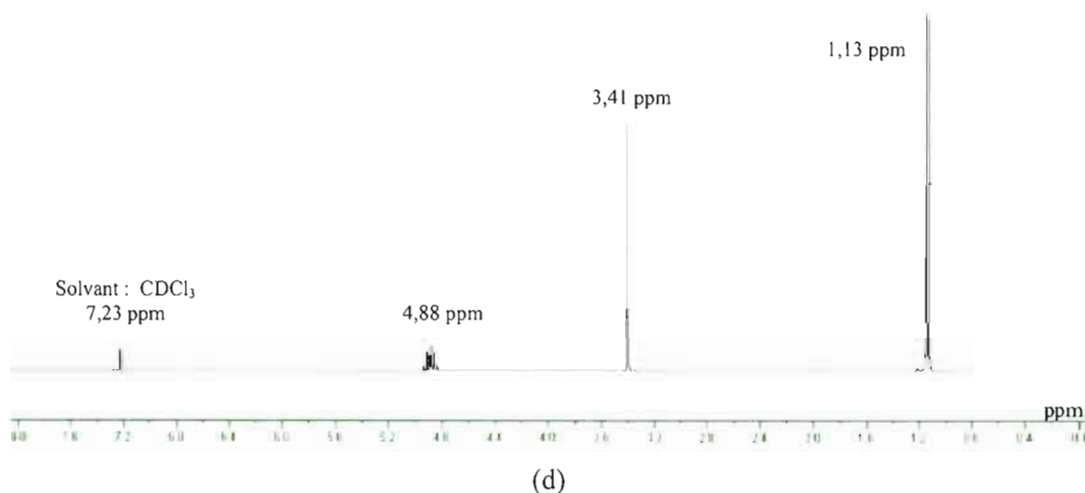
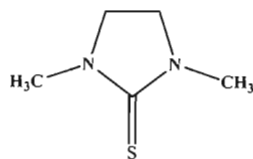


Figure 3.1 Spectres RMN¹H des thiourées cycliques étudiées, soit (a) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.

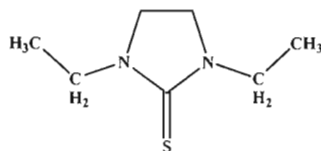
Les données relatives aux spectres RMN¹H des thiourées obtenues lors des synthèses réalisées dans le cadre de ce projet sont les suivantes :

Produit **IIIa** (solide) :



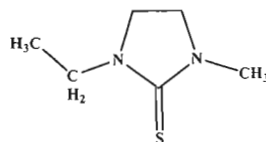
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3,54$ [s, 4H, NCH₂CH₂N]; $\delta = 3,14$ [s, 6H, NCH₃].

Produit **IIIb** (solide) :



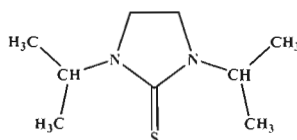
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : $\delta = 3,68$ [q, 4H, $J = 7,21$ Hz, NCH₂CH₃]; $\delta = 3,54$ [s, 4H, NCH₂CH₂N]; $\delta = 1,17$ [t, 6H, $J = 7,22$ Hz, NCH₂CH₃].

Produit **IIIc** (liquide) :



RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : $\delta = 3,60$ [q, 2H, $J = 7,20$ Hz, NCH₂CH₃]; $\delta = 3,48$ [s, 4H, NCH₂CH₂N]; $\delta = 3,07$ [s, 3H, NCH₃]; $\delta = 1,11$ [t, 3H, $J = 7,21$ Hz, NCH₂CH₃].

Produit **IIIb** (solide) :



RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : $\delta = 4,88$ [sept, 2H, $J = 6,81$ Hz, NCH(CH₃)₂]; $\delta = 3,41$ [s, 4H, NCH₂CH₂N]; $\delta = 1,13$ [d, 12H, $J = 6,75$ Hz, NCH(CH₃)₂].

Les données obtenues en RMN¹H sont en accord avec le groupe de Denk *et al.*⁴⁶ qui a caractérisé une série de thiourées cycliques. Toutefois, le produit **IIIc**, n'étant pas caractérisé dans la littérature, a plutôt été comparé aux trois autres thiourées, particulièrement les produits **IIIa** et **IIIb**. Les spectres RMN¹H présentés à la figure 3.1 démontrent également que, dans tous les cas, les produits sont purs. L'imidazole, **IV**, est le seul produit secondaire possible. Or, en RMN¹H, cette molécule a une signature très caractéristique comme il est possible de le constater à la figure 3.2 pour le cas d'une thiourée cyclique non pure.

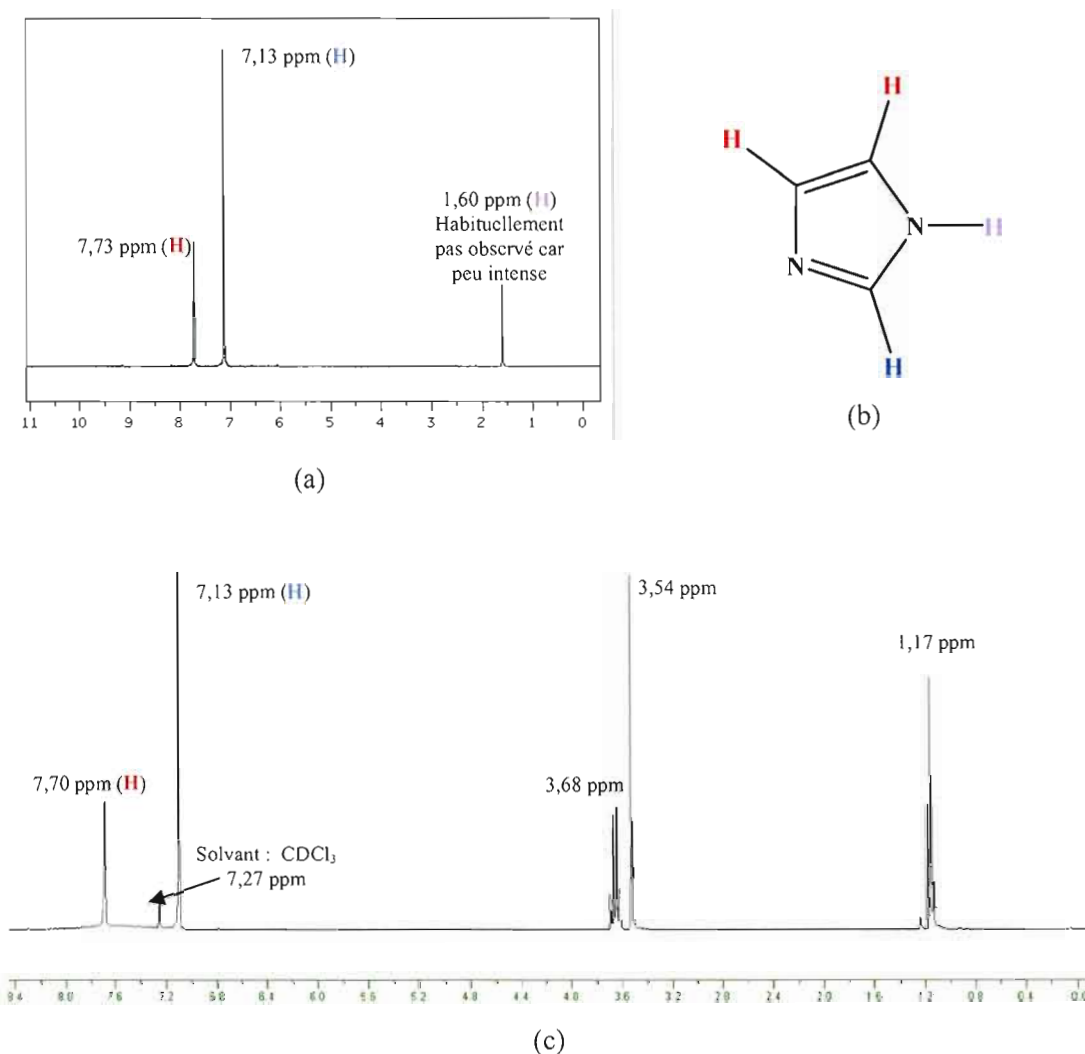


Figure 3.2 (a) Spectre RMN ^1H théorique⁴⁷ de l'imidazole, (b) structure de l'imidazole et (c) exemple d'une thiourée cyclique (1,3-diéthylimidazolidine-2-thione) contaminée par l'imidazole.

Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre précédent, il suffit de protoner en milieu acide l'imidazole pour l'éliminer. Il est important qu'il n'y ait aucune trace de **IV** puisque la présence de celui-ci augmente le courant observé lors des analyses par voltampérométrie cyclique.^{48,49,50} Ceci a été vérifié en réalisant une analyse par voltampérométrie cyclique sur des solutions électrolytiques contenant différentes quantités d'imidazole commerciale (Aldrich, ReagentPlus, 99 %). La figure 3.3 présente les

voltampérogrammes cycliques obtenus suite à trois ajouts d'imidazole dans une solution électrolytique contenant la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione et son disulfure (couple redox B) en concentrations égales de 0,1 M, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Au préalable, la pureté du couple redox avait été vérifiée par RMN¹H afin de s'assurer qu'aucune trace d'imidazole n'était présente. Il est possible d'observer que l'imidazole possède les propriétés d'un sel support, sans en être un véritablement, c'est-à-dire qu'il n'interagit pas avec les autres composantes de la solution électrolytique et qu'il est impossible de l'observer par voltampérométrie cyclique (aucun pic en réduction ou en oxydation n'y est associé). Toutefois, sa présence augmente la conductivité du milieu, ce qui se traduit par une augmentation des courants. L'effet de l'imidazole est particulièrement visible sur le courant anodique (I_{pa}), tandis que l'effet est moins important sur le courant cathodique (I_{pc}). Finalement, signalons que la pureté des formes réduites synthétisées est primordiale pour les analyses futures.

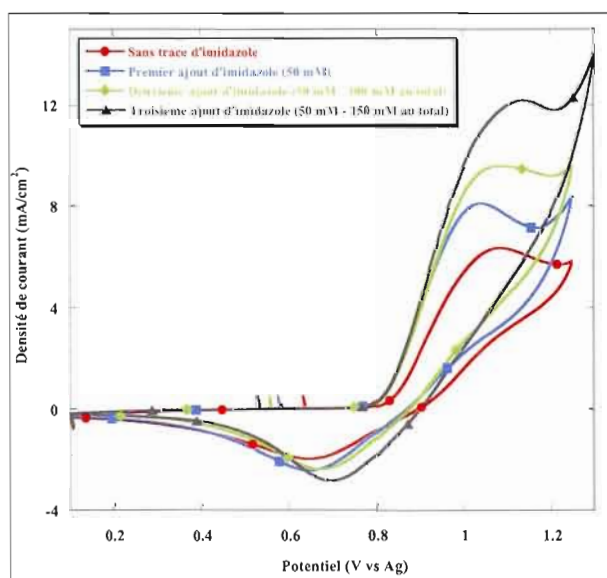
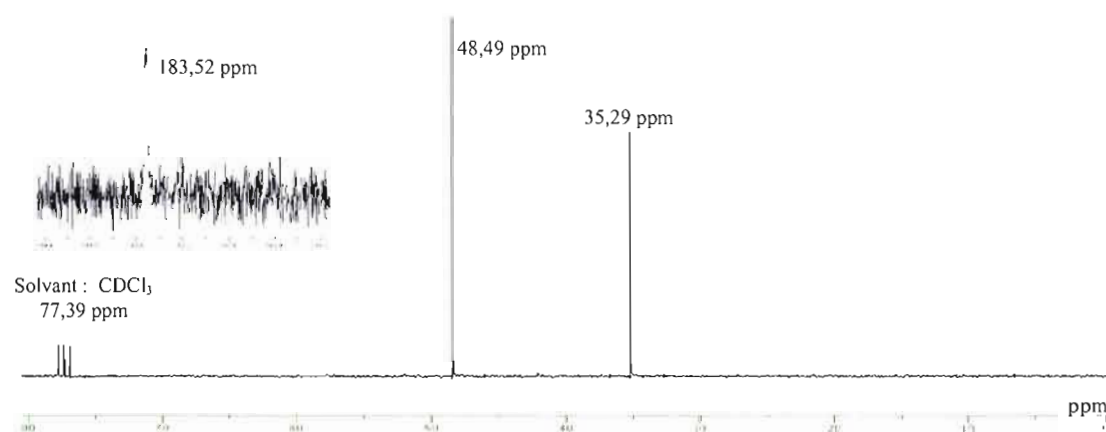
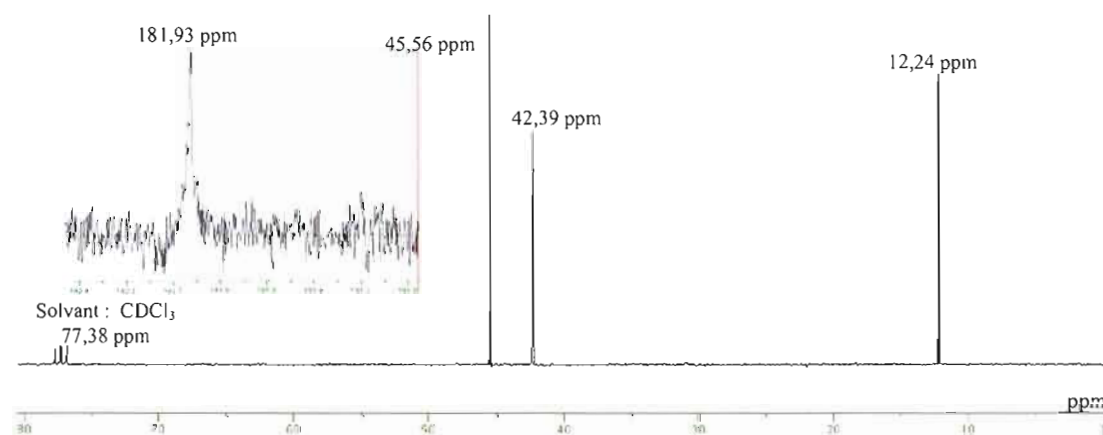


Figure 3.3 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC, TBAP 0,3 M contenant le couple redox 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione/disulfure et différentes quantités d'imidazole à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

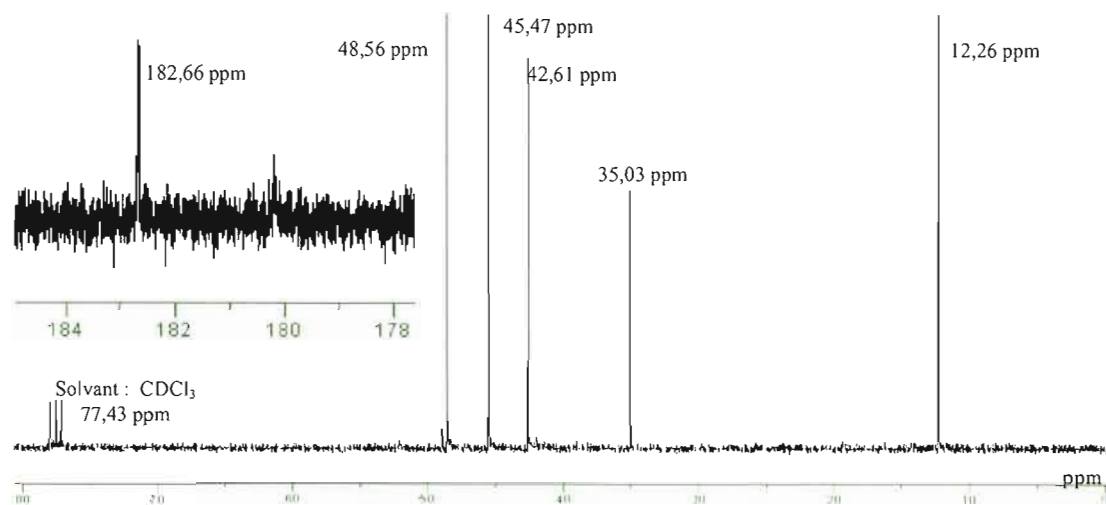
Les spectres RMN¹³C ont également été obtenus à titre de caractérisation complémentaire et ceux-ci ont pu être vérifiés avec les données présentées dans la littérature.⁴⁶ La figure 3.4 présente les spectres RMN¹³C obtenus pour les quatre thiourées cycliques étudiées.



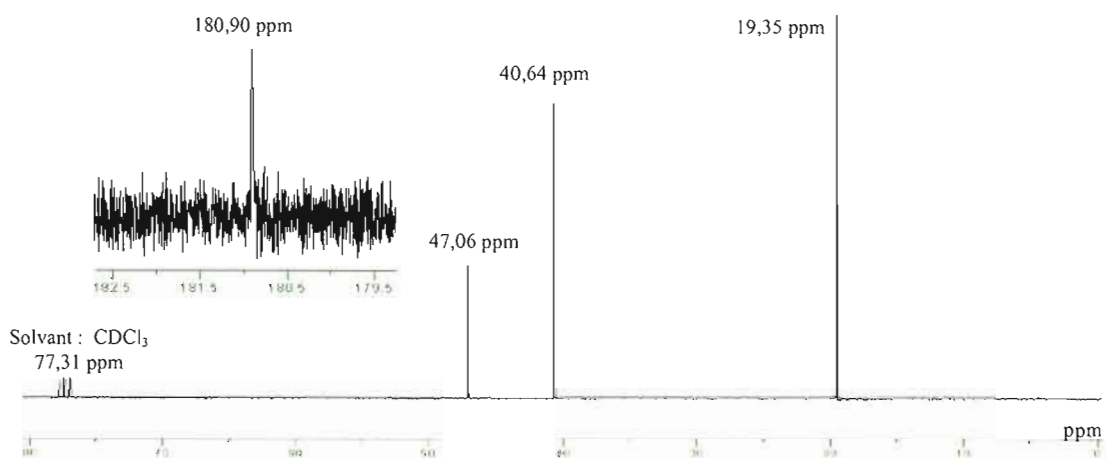
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.4 Spectres RMN^{13}C des thiourées cycliques étudiées, soit (a) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.

Les données relatives aux spectres RMN^{13}C des thiourées obtenues lors des synthèses réalisées dans le cadre de ce projet sont les suivantes :

Produit **IIIa** :

RMN^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : $\delta = 183,52$ [s', $\text{C}=\text{S}$]; $\delta = 48,49$ [s', $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 35,29$ [s', NCH_3].

Produit **IIIb** :

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) : $\delta = 181,93$ [s', C=S]; $\delta = 45,56$ [s', NCH₂CH₃]; $\delta = 42,39$ [s', NCH₂CH₂N]; $\delta = 12,24$ [s', NCH₂CH₃].

Produit **IIIc** :

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) : $\delta = 182,66$ [s', C=S]; $\delta = 48,56$ [s', EtNCH₂CH₂NMe]; $\delta = 45,47$ [s', NCH₂CH₃]; $\delta = 42,61$ [s', EtNCH₂CH₂NMe]; $\delta = 35,03$ [s', NCH₃]; $\delta = 12,26$ [s', NCH₂CH₃].

Produit **IIId** :

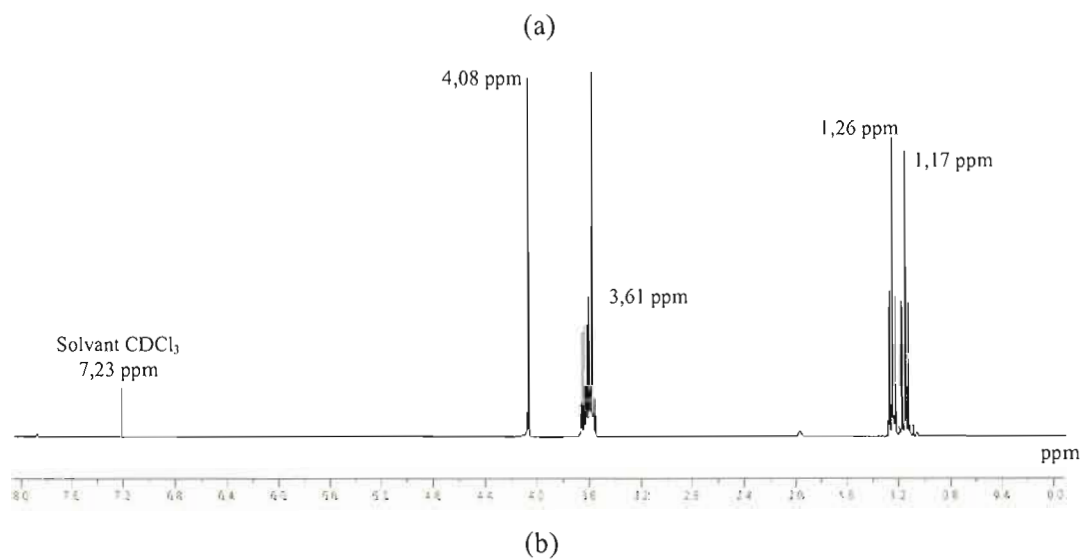
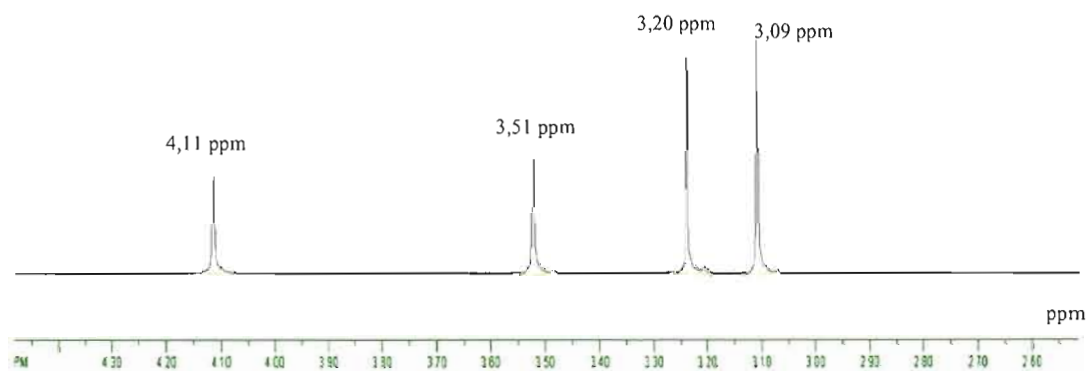
RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) : $\delta = 180,90$ [s', C=S]; $\delta = 47,06$ [s', NCH(CH₃)₂]; $\delta = 40,64$ [s', NCH₂CH₂N]; $\delta = 19,35$ [s', NCH(CH₃)₂].

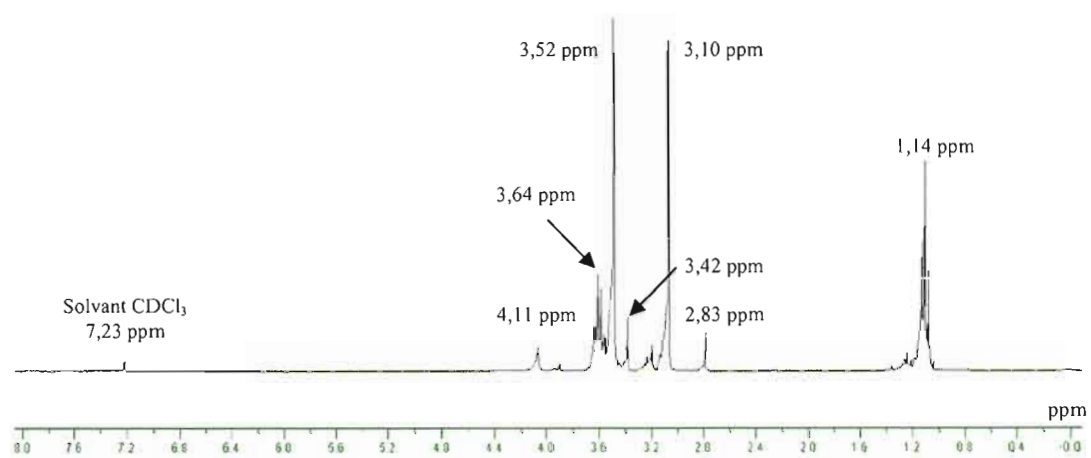
Les valeurs obtenues correspondent à celles présentées dans la littérature.⁴⁶ Ces spectres, tout comme ceux de la figure 3.1, correspondent à des produits qui sont purs. Si l'imidazole, seul produit secondaire possible, avait été présent, deux pics supplémentaires auraient été observés, soit un à 135 ppm et l'autre à 122 ppm.⁴⁷ Or, ce n'est pas le cas ici, ce qui est en accord avec les spectres RMN¹H qui démontrent la pureté du produit. De plus, dans tous les spectres RMN¹³C, le pic associé au carbone de la liaison C=S est très faible, et par conséquent, un agrandissement de cette région a été nécessaire.

3.1.1.2 RMN¹H et ¹³C des disulfures (formes oxydées)

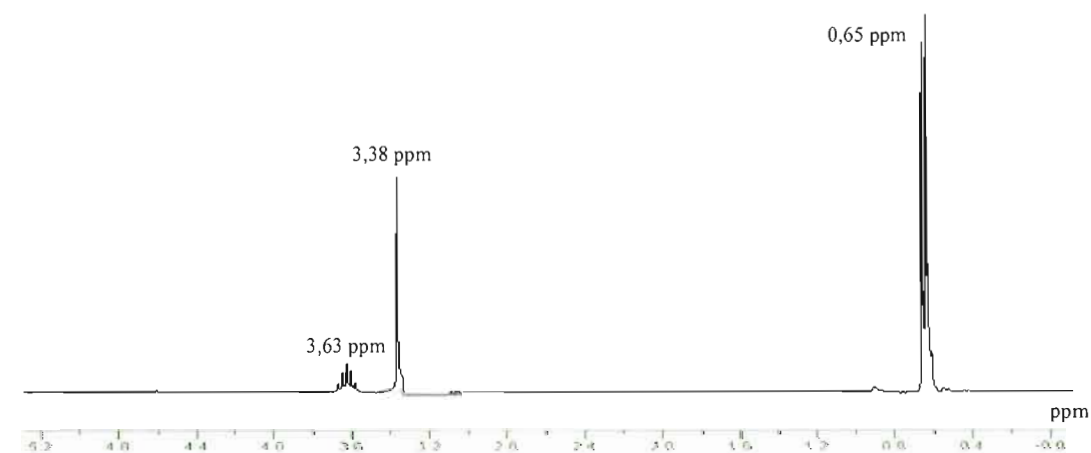
La même analyse a également été réalisée sur les formes oxydées, c'est-à-dire sur les disulfures. Comme leur synthèse se fait en milieu aqueux, il est impossible d'observer un quelconque pic associé à l'imidazole qui aurait pu contaminer le produit de départ, soit la forme réduite (il arrive qu'en concentrant beaucoup l'échantillon RMN, il soit possible d'observer la signature de l'imidazole très faiblement). En effet, l'eau utilisée est à pH 5 et l'imidazole se protone à pH 6, ce qui signifie qu'il reste en milieu aqueux et non dans la phase organique lorsque les disulfures sont isolés. La thiourée cyclique est le seul produit

secondaire possible de cette synthèse. En effet, il se peut que la réaction ne soit pas tout à fait complète, et par conséquent, des traces de la forme réduite peuvent être détectées par les analyses. Par contre, ce contaminant pose moins de problème car la proportion de la forme réduite présente, versus celle de la forme oxydée, est très faible. De plus, lors de la préparation des solutions électrolytiques, la forme réduite et la forme oxydée sont mélangées ensemble. La faible quantité de forme réduite présente dans la forme oxydée fait partie des erreurs associées à la concentration totale de forme réduite dans le milieu électrolytique, ce qui n'est pas une erreur significative. La figure 3.5 présente les RMN¹H obtenus pour les quatre disulfures synthétisés.





(c)

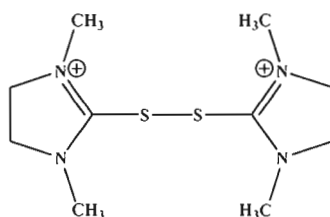


(d)

Figure 3.5 Spectres RMN¹H des disulfures étudiés, soit (a) disulfure de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) disulfure de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) disulfure de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) disulfure de la 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.

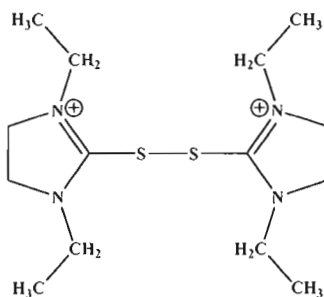
Les données relatives aux spectres RMN¹H des disulfures obtenus lors des synthèses réalisées dans le cadre de ce projet sont les suivantes :

Produit **Va** (solide) :



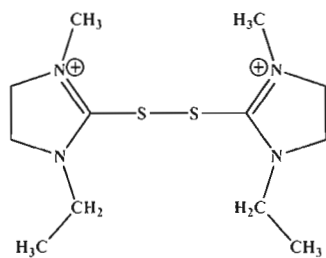
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : $\delta = 4,11$ [s, 4H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 3,51$ [s, 4H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 3,20$ [s, 6H, $\oplus\text{NCH}_3$]; $\delta = 3,09$ [s, 6H, NCH₃].

Produit **Vb** (liquide) :

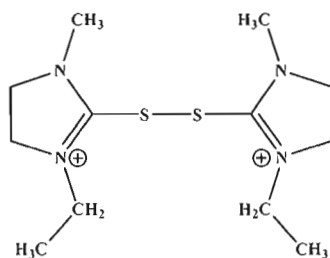


RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : $\delta = 4,08$ [s, 4H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 3,68\text{-}3,57$ [qd apparent, 8H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_3$, NCH₂CH₃]; $\delta = 3,61$ [s, 8H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 1,26$ [t, $J = 7,25$, 6H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_3$]; $\delta = 1,17$ [t, $J = 7,25$, 6H, NCH₂CH₃].

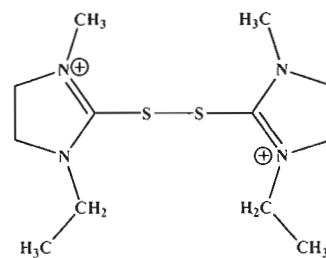
Produit **Vc** (liquide) :



Forme #1



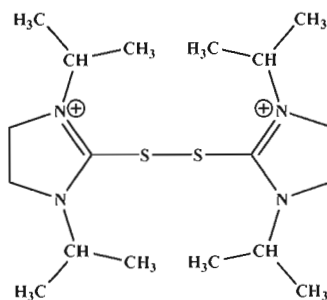
Forme #2



Forme #3

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : Nd

Produit **Vd** (solide) :



RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) : $\delta = 3,63$ [sept d apparent, $J = 6,68$, 4H, $\oplus\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$]; $\delta = 3,38$ [sd apparent, 8H, $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 0,65$ [dd apparent, $J = 6,72$, 24H, $\oplus\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$].

Il importe de mentionner que l'anion TFSI⁻ ne contient aucun proton, donc aucun pic en RMN¹H n'y est associé. Comme il est possible de le constater, les spectres RMN¹H obtenus pour les quatre disulfures synthétisés sont beaucoup plus complexes que ceux des thiourées cycliques. Ceci peut s'expliquer par la délocalisation de la charge positive entre les azotes. Afin de faciliter les analyses, la charge a été supposée localisée sur un des azotes, comme il est présenté sur les figures ci-dessus. Les disulfures **Va**, **b** et **d** possèdent seulement une structure possible puisqu'ils sont symétriques. Ceci se reflète par des déplacements chimiques très semblables aux déplacements chimiques observés pour les thiourées cycliques correspondantes, sauf que dans le cas des disulfures, les pics sont dédoublés. En effet, d'un côté de la molécule, les protons sont proches et associés à l'azote portant la charge, ce qui déblinde le signal. De l'autre côté, c'est l'inverse et donc des pics moins déblindés sont observés. Toutefois, le fait que la charge net soit stable, mais non localisée à un seul endroit, explique, dans ce cas-ci, le dédoublement de la multiplicité. Un exemple est présenté à la figure 3.5d où le dédoublement de chaque pic observé est présenté en agrandissement sous le spectre principal. L'intégration des pics a également confirmé la structure de la molécule puisque celle-ci correspond au nombre de protons attendu. Dans le cas du disulfure **Vc**, trois formes sont possibles si la charge est immobilisée sur un des azotes et ceci est une conséquence directe de l'asymétrie de la molécule. Ceci rend le spectre encore plus complexe que les trois autres. Comme il est possible de le constater, trois formes peuvent se retrouver dans le milieu sans compter le fait qu'il est fort probable que des traces de la forme

réduite se retrouvent dans le produit final. Ainsi, avec les connaissances que nous avons sur cette technique, il n'a pas été possible d'assigner le spectre RMN¹H obtenu.

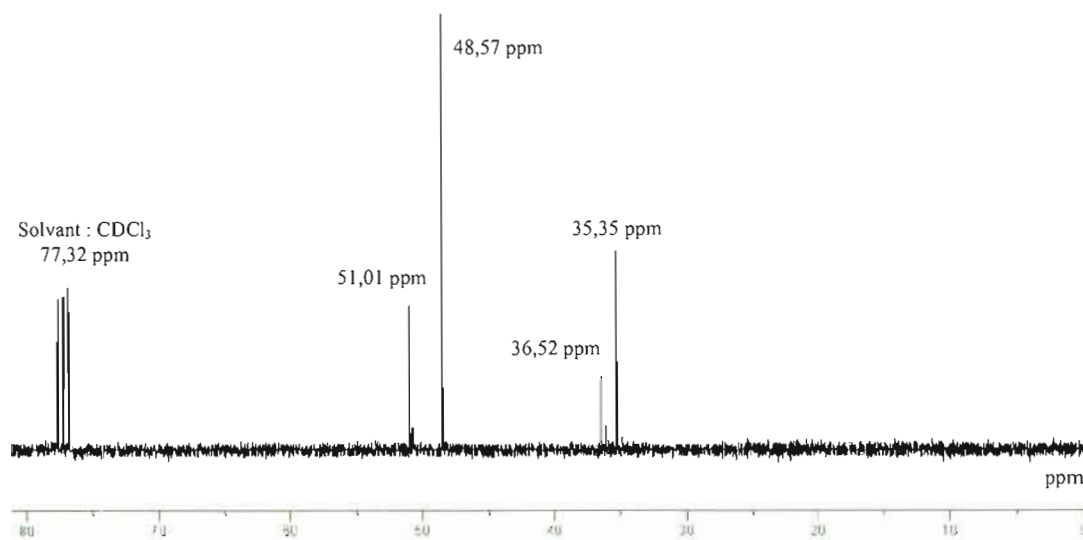
Contrairement aux spectres RMN¹³C des thiourées cycliques, qui ont surtout servi à compléter la caractérisation, ceux des disulfures revêtent une grande importance puisque les RMN protons ne sont pas toujours concluants. Il est donc plus facile de confirmer la structure des molécules à partir des déplacements chimiques des carbones les constituant. Ainsi, la figure 3.6 présente les spectres RMN¹³C obtenus pour les disulfures des couples A et B. Les données relatives aux spectres RMN¹³C des disulfures symétriques obtenus lors des synthèses réalisées dans le cadre de ce projet sont les suivantes :

Produit **Va** :

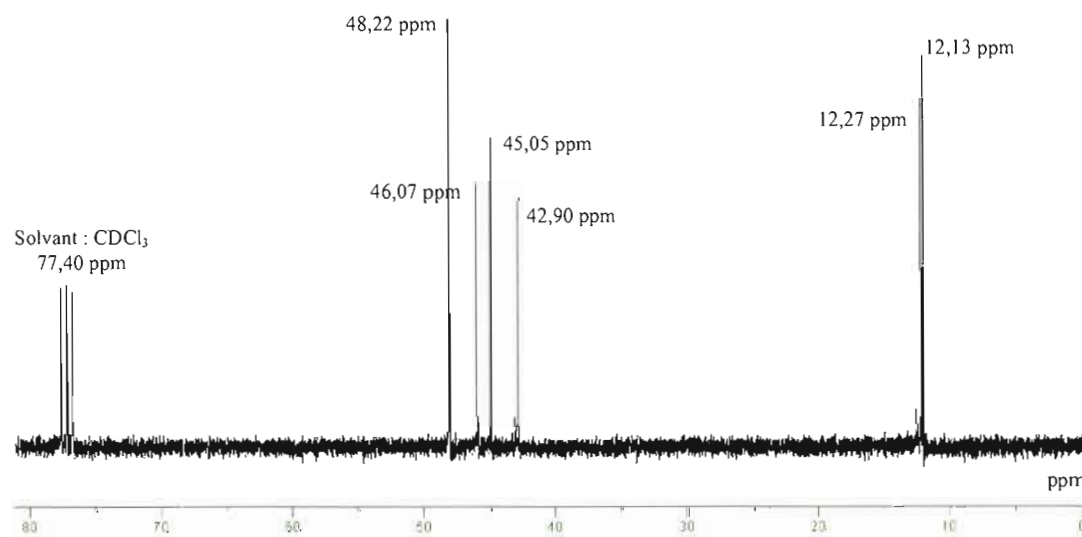
RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) : $\delta = 51,01$ [s', $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 48,57$ [s', $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 36,52$ [s', $\oplus\text{NCH}_3$]; $\delta = 35,35$ [s', -NCH₃].

Produit **Vb** :

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) : $\delta = 48,22$ [s', $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_3$]; $\delta = 46,07$ [s', NCH₂CH₃]; $\delta = 45,05$ [s', $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 42,90$ [s', $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$]; $\delta = 12,27$ [s', $\oplus\text{NCH}_2\text{CH}_3$]; $\delta = 12,13$ [s', NCH₂CH₃].



(a)



(b)

Figure 3.6 Spectres RMN^{13}C des disulfures étudiés, soit (a) disulfure de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) disulfure de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione.

Les spectres RMN^{13}C sont donc très utiles pour confirmer les structures des disulfures. L'effet de la délocalisation de la charge y est également observé. Ainsi, pour un carbone donné, deux pics seront observés sur le spectre. Celui qui est le plus déblindé correspond au carbone se trouvant dans l'environnement de l'azote portant la charge, tandis que le moins

déblindé correspond au carbone se trouvant dans l'environnement de l'autre azote. Un phénomène semblable a été observé dans le cas des spectres RMN¹H. Également, le déplacement chimique des carbones des disulfures est très semblable à celui des carbones des thiourées cycliques, ce qui a facilité l'assignation de ceux-ci. Par contre, deux éléments sont à noter. Tout d'abord, aucun spectre RMN¹³C pour les produits **Vc** et **Vd** n'est présenté, puisque les spectres ont été perdus dans le système informatique de l'université. Les spectres n'ont pu être repris, car ces produits ont été obtenus en faible quantité et qu'il n'en restait plus. Les coûts élevés reliés à ces synthèses, ainsi que la difficulté d'obtenir les produits de départ (les diamines étaient en rupture de stock) ont empêché la réalisation de nouvelles synthèses. Finalement, sur aucun des spectres carbone-13, le carbone associé à la liaison C=S n'est observé. Rappelons que ce carbone a été observé avec une intensité très faible par rapport aux autres pics dans le cas des thiourées cycliques. Il n'est donc pas surprenant de ne pas observer ce carbone pour les disulfures, car il est possible de supposer que la liaison C-S-S-C possède un signal encore plus faible. De plus, la délocalisation de la charge est suffisamment importante pour causer un affaiblissement du signal associé au carbone de la liaison C-S.

Dû à la complexité des spectres RMN¹H des disulfures, une étude par résonance magnétique nucléaire à deux dimensions aurait été intéressante et aurait donné un peu plus d'informations sur les structures, mais par manque de temps, cette étude n'a pu être réalisée. Cette technique est plus communément connue sous le nom de COSY.⁵¹

3.1.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR), également connue sous le nom de spectrophotométrie infrarouge, est l'une des techniques les plus polyvalentes en chimie. Exceptées les molécules chirales à l'état cristallin, chaque espèce moléculaire a un spectre d'absorption infrarouge qui lui est caractéristique et unique. Les molécules dites homonucléaires, comme O₂, N₂ ou Cl₂, pour ne nommer que celles là, n'absorbent toutefois

pas en infrarouge. Cette technique est particulièrement utilisée en caractérisation, mais très peu en quantification. En effet, puisque les pics observés en IR sont habituellement très étroits, il existe un écart important avec la loi de Beer.⁵² L'infrarouge peut être divisé en trois sections spectrales⁵³, soit :

- (i) l'*infrarouge lointain*, qui va de 400 cm^{-1} à 10 cm^{-1} . Cette partie est adjacente à celle des micro-ondes et possède une faible énergie, ce qui s'avère très utile en spectroscopie rotationnelle;
- (ii) l'*infrarouge moyen*, qui comprend la région allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . C'est la région en infrarouge qui est la plus étudiée puisqu'elle permet l'étude fondamentale des vibrations et rotations associées à une structure;
- (iii) le *proche infrarouge* comprend la région allant de 14000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Cette région de très haute énergie permet d'exciter les vibrations harmoniques.

La spectroscopie infrarouge est possible puisque les liaisons chimiques ont des fréquences spécifiques auxquelles elles vibrent. Des changements dans les dipôles permanents permettent de déterminer si un mode vibrationnel est ou non actif en infrarouge. Ainsi, les fréquences de résonance peuvent être associées à un type de liaison, à la force du lien et à la masse des atomes à l'une ou l'autre extrémité de la molécule. Il existe plusieurs types de modes de vibrations pour un groupement donné (Figure 3.7). L'analyse d'un échantillon se fait en y faisant passer un faisceau infrarouge. À chaque longueur d'onde, une certaine quantité d'énergie est absorbée et enregistrée. Ceci peut être possible, soit en réalisant un balayage de l'échantillon à l'aide d'un faisceau monochromatique qui change de longueur d'onde avec le temps ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier qui mesure toutes les longueurs d'onde simultanément. C'est la deuxième technique qui est utilisée dans ce travail.

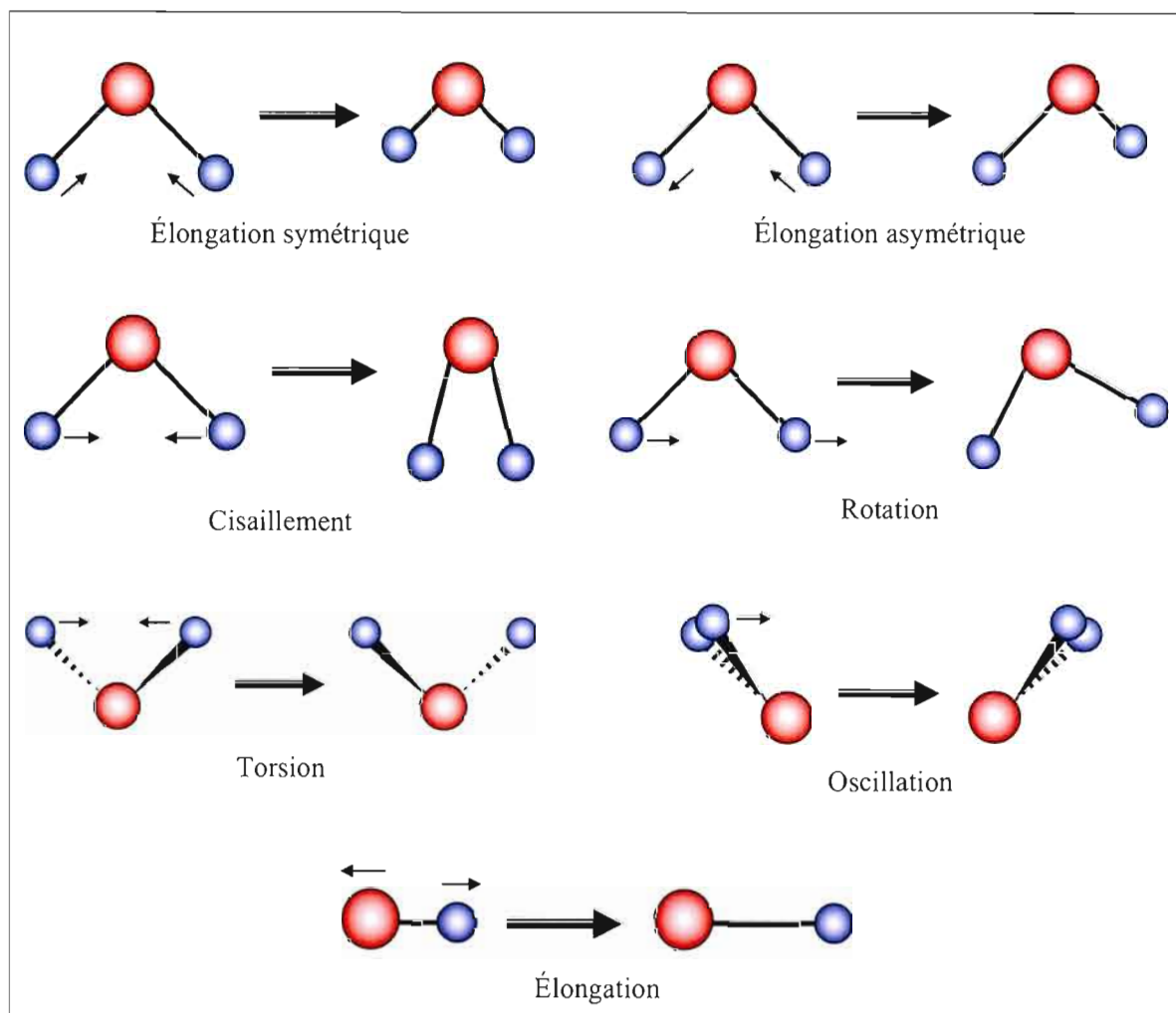


Figure 3.7 Représentation schématisée de quelques modes de vibrations.⁵³

3.1.2.1 Spectres infrarouges des thiourées cycliques (formes réduites)

Les spectres infrarouges des thiourées cycliques et des disulfures ont été analysés afin de compléter leur caractérisation chimique. Cette technique s'est surtout avérée très utile pour l'étude des disulfures, puisqu'elle a permis de confirmer que le changement de contre-ion (Br^- pour TFSI^-) s'est bien fait. En effet, l'anion TFSI^- n'est pas observé par la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire, mais il l'est en infrarouge. D'ailleurs, c'est

la présence de cet anion qui est le plus visible puisque les pics qui lui sont reliés cachent plusieurs pics reliés au cation, étant plus intenses. Les thiourées cycliques, ainsi que leurs disulfures, font partie de la famille des composés organiques sulfurés. Certaines vibrations caractéristiques, comme S-H, C-S, C=S, S=O et SO₂, sont souvent associées aux composés organiques sulfurés. Ainsi, les bandes de vibrations des liaisons S=O et SO₂ sont très intenses en infrarouge, tandis que les vibrations S-H et C-S possèdent une faible intensité et sont donc plus facilement détectables par spectroscopie Raman. Quant au lien C=S, celui-ci possède une fréquence d'élongation plus faible que celle de C=O et par conséquent, le lien C=S interagit facilement avec les liens C-N, C-O ou même C-C. Ceci conduit donc à un spectre infrarouge beaucoup plus complexe et donc plus difficile à interpréter. Dans le cas des thiourées, tout comme des thioamides, des mélanges vibrationnels et la présence de plusieurs structures de résonance sont attendus. C'est Aitken *et al.*⁵⁴ qui ont été les premiers à déterminer les bandes associées à l'élongation C=S; ces bandes sortent, en spectroscopie infrarouge, à 1414 cm⁻¹, 733 cm⁻¹ et 487 cm⁻¹. La bande à 733 cm⁻¹ est particulièrement caractéristique de l'élongation C=S. Également, une faible bande à 700 cm⁻¹ a été rapportée pour les thiourées N,N'-disubstituées, tandis que dans le cas du N,N'-diméthylthiourée, c'est plutôt deux bandes à 724 cm⁻¹ et 688 cm⁻¹ qui ont été observées et associées à plus de 50 % du caractère C=S. Finalement, il est fait mention dans la littérature que ces fréquences sont très similaires pour les thiourées cycliques.⁵⁵ Alors, partant de ces quelques informations, il a été possible d'assigner les spectres infrarouges obtenus pour chaque thiourée cyclique synthétisée dans le cadre de ce projet. La figure 3.8 présente les spectres infrarouges obtenus et les données spectrales ont été rapportées dans le tableau 3.1.

Figure 3.8 Spectres infrarouges des quatre thiourées cycliques étudiées, soit (a) 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.

Tableau 3.1

Données spectrales des thiourées cycliques étudiées

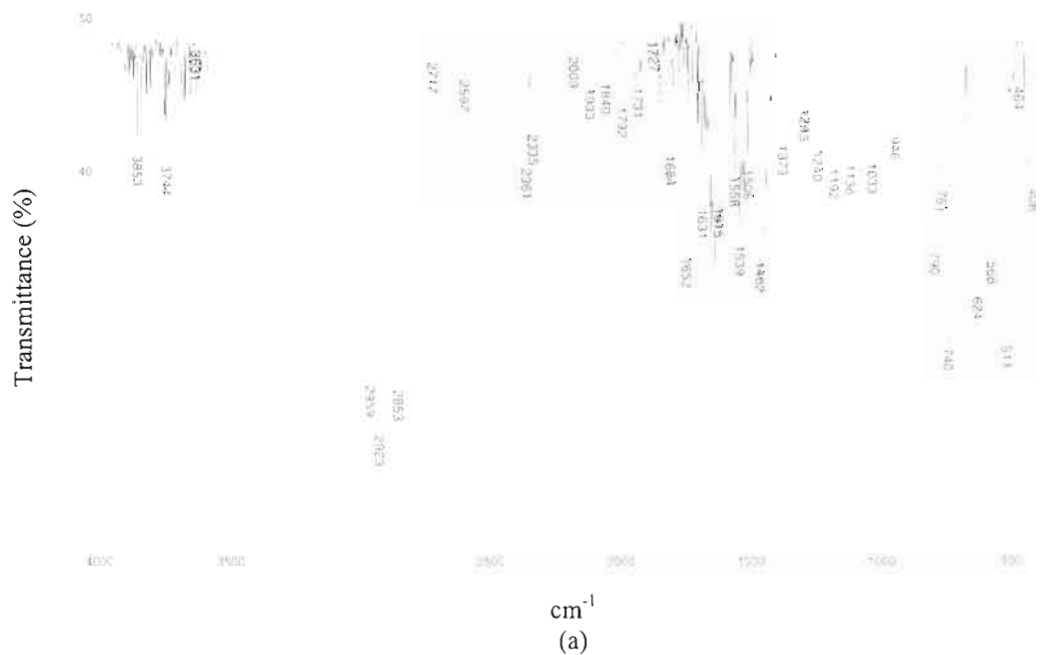
Vibrations	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)			
	Thiourée cyclique A	Thiourée cyclique B	Thiourée cyclique C	Thiourée cyclique D
OH (eau)	3752	3744	3482	3744
CH (-CH ₃ , -CH ₂ -, -NCH ₂ -)	2955, 2923, 2858 (Nujol)	2955, 2927, 2853 (Nujol)	2972, 2931, 2872	2979, 2919, 2855 (Nujol)
Élongation				
CO (CO₂)	2359, 2335	2359, 2335	2359, 2342	2363, 2335
C-C	1655	1700, 1653	1672	1699, 1653
C=S Élongation	1506, 1458 (Nujol)	1506, 1454 (Nujol)	1506, 1421	1539, 1494, 1466 (Nujol)
CH (-CH ₃ , -CH ₂ -) Déformation	1377, 1337 (Nujol)	1377, 1337 (Nujol)	1357, 1333	1377, 1361, 1325 (Nujol)
CH (-CH₂-) Déformation	1285	1268	1301, 1268	1264
C-N	1220, 1112, 1067	1196, 1124, 1063	1208, 1188, 1125, 1104	1196, 1168, 1124, 1079
CH (-CH₂-) Rocking	955, 846	963, 886	967, 830, 787,	951, 918, 870,
C=S Élongation	721, 669, 625	717, 669, 625	765, 668, 622	722, 669, 639, 603
C=S Élongation	507	512	510	502, 457, 423

Il est possible d'observer de grandes similitudes entre les spectres puisqu'il s'agit de quatre composés de la même famille. Il avait été mentionné, dans la littérature, que le lien C=S, qui est le plus caractéristique des thiourées, est représenté par trois bandes, mais que l'interprétation de ces bandes peut être plus difficile dû au fait que la liaison C=S interagit très probablement avec les liaisons C-C et surtout C-N.⁵⁵ Or, c'est bien ce qui est observé dans ces cas-ci. Ainsi, ce n'est pas un pic bien défini et effilé qui est observé pour les différentes liaisons, et particulièrement pour C=S, mais c'est plutôt un pic qui se subdivise en deux ou trois. Il est à noter que les trois pics caractéristiques du Nujol (2924-2854 cm⁻¹, 1452-1454 cm⁻¹ et 1377 cm⁻¹) influencent légèrement l'allure de certains pics, particulièrement celui à 2924 cm⁻¹, puisque ce pic se trouve exactement au même endroit que les élongations C-H. Ceci a pour conséquence que les pics des vibrations de la molécule, se

trouvant au même endroit que ceux du Nujol, sont moins bien définis. Une solution à ce problème aurait été de réaliser l'analyse des produits solides à l'aide d'une pastille de KBr. Toutefois, puisque les produits solides ont tendance à s'agglomérer, cela a rendu la manipulation plus difficile et donc l'utilisation de pastilles de CsI et de Nujol a été préférée. Finalement, ces spectres démontrent clairement que la structure proposée et observée par RMN est la bonne, puisque les vibrations caractéristiques (C-H, C-C, C=S, C-N) sont bien observées. Mais comme déjà mentionné, dans le cas de thiourées cycliques, cette analyse a surtout servi à compléter la caractérisation des composés.

3.1.2.2 Spectres infrarouges des disulfures (formes oxydées)

La spectroscopie infrarouge s'est révélée plus intéressante dans le cas des disulfures étudiés. En effet, non seulement il a été possible d'identifier les bandes de vibrations caractéristiques à ces disulfures, mais l'échange du contre-ion Br^- par TFSI^- a été confirmé, car les vibrations caractéristiques de ce dernier sont également observées sur les spectres IR. Toutefois, les pics associés à l'ion TFSI^- se trouvent au même endroit que certaines vibrations de la molécule, comme par exemple C-H (moléculaire) et C-F (TFSI^-). La figure 3.9 présente les spectres infrarouges obtenus pour ces disulfures, tandis que les données spectrales sont présentées dans le tableau 3.2. Tout comme dans le cas des thiourées cycliques, les spectres IR des disulfures se ressemblent. Les pics associés aux vibrations des disulfures se retrouvent dans les mêmes régions que celles déterminées pour les thiourées cycliques. Dans le cas des disulfures, une des vibrations intéressantes est celle de la liaison S-S. Par contre, cette liaison n'est pas facilement observée par spectroscopie infrarouge à cause de sa nature non polaire. Elle va donc se manifester comme un faible pic aux alentours de $470\text{-}460\text{ cm}^{-1}$. Il aurait donc été préférable de réaliser une étude par spectroscopie Raman dans le cas des disulfures. En effet, le lien S-S, sur un spectre Raman, apparaît comme un pic intense et saillant, car ce lien est facilement polarisable. Il se trouverait dans les environs de $520\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.



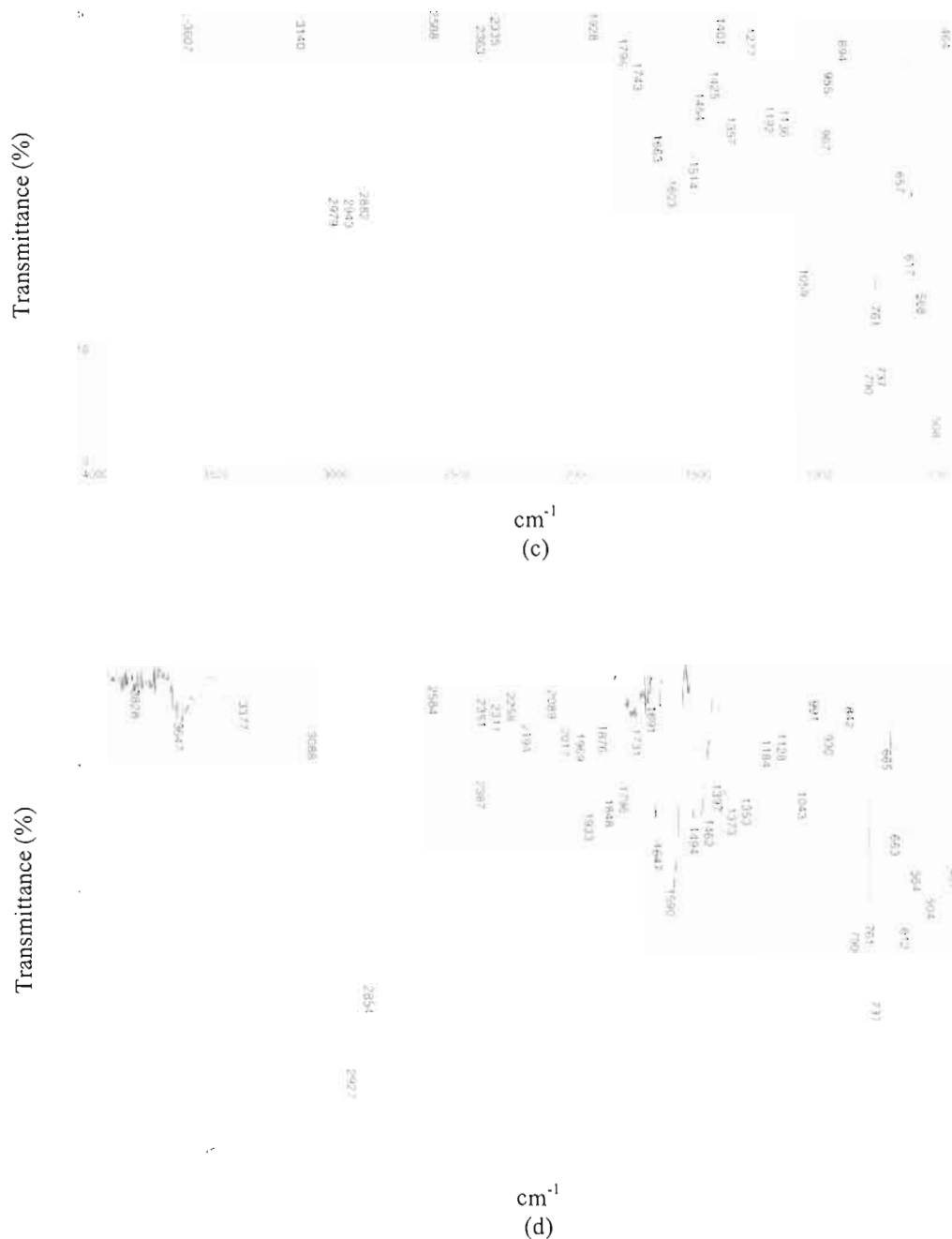


Figure 3.9 Spectres infrarouges des quatre disulfures étudiés, soit (a) disulfure de la 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione, (b) disulfure de la 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione, (c) disulfure de la 1-éthyl-3-méthylimidazolidine-2-thione et (d) disulfure de la 1,3-diisopropylimidazolidine-2-thione.

Tableau 3.2
Données spectrales des disulfures étudiés

Vibrations	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)			
	Disulfure A	Disulfure B	Disulfure C	Disulfure D
OH (eau)	3744	3631, 3566	3607	3647
CH (-CH ₃ , -CH ₂ -, -NCH ₂ -) Élongation	2959, 2923, 2853 (Nujol)	2983, 2943, 2886	2979, 2943, 2882	2927, 2854 (Nujol)
CO (CO ₂)	2361, 2335	2363, 2347	2363, 2335	2387
C-C + C=N	1652, 1631, 1615	1663, 1603	1663, 1603	1647, 1590
CH (-CH ₃ , -CH ₂ -, -NCH ₂ -) Déformation	1539, 1506, 1462 (Nujol)	1502, 1462	1514, 1454, 1425	1494, 1462 (Nujol)
SO ₂ + CH (-CH ₃ , -CH ₂ -) Déformation	1373, 1293 (Nujol)	1389, 1357	1357	1397, 1373, 1353 (Nujol)
SO ₂ + C-F (CF ₃)	1192, 1136	1204, 1132	1192, 1136	1184, 1128
C-N	1033	1047	1059	1043
C-F (CF ₃) + C-S + CH (-CH ₂ -) Rocking	790, 761	963, 790	967, 790, 761	790, 761
C-S	740, 624, 568, 513	737, 653, 617, 568, 512	737, 657, 617, 568, 508	737, 653, 612, 564, 504
S-S	464	467	464	nd

* L'écriture bleue représente les bandes infrarouges caractéristiques de l'anion TFSI⁻.

Il a donc été démontré par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire et par spectroscopie infrarouge, que les composés synthétisés possèdent la bonne structure. À partir de ces produits, les solutions électrolytiques ainsi que les électrolytes gels ont été préparés comme présentés dans le chapitre précédent.

3.2 Caractérisation des couples redox par voltampérométrie cyclique

3.2.1 Étude des électrolytes liquides

Comme déjà mentionné, la voltampérométrie cyclique est une bonne technique pour obtenir des informations sur le comportement électrochimique d'un système. Dans une situation idéale, un système réversible est désiré. Ainsi, quelques caractéristiques sont recherchées⁸ :

- (i) une différence de potentiel entre les pics anodiques et cathodiques (ΔE_p) égale à $\frac{59 \text{ mV}}{n}$, où n représente le nombre d'électrons échangés;
- (ii) cette différence de potentiel ne doit pas varier lorsque la vitesse de balayage est augmentée;
- (iii) le rapport des courants des pics, $\left(\frac{I_{p_a}}{I_{p_c}}\right)$, doit être égal à 1;
- (iv) la réaction aux électrodes est la même, seul le sens est différent (aucune nouvelle réaction n'est observée).

Ce ne sont là que les éléments les plus couramment utilisés pour déterminer si un système électrolytique est réversible ou non. Or, comme le démontre la série de voltampérogrammes cycliques de la figure 3.10, le système thiourée cyclique/disulfure ne peut être considéré comme un système électrochimiquement réversible. Cet exemple concerne le couple redox A avec un rapport Red :Ox de 1 :1 dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, mais il en est de même pour tous les autres couples redox, rapports Red :Ox et solvant. Il est possible de constater que la valeur de ΔE_p diminue lorsque la vitesse de balayage est diminuée et qu'elle est loin de correspondre à la réversibilité. Toutefois, dans certains cas, et ce, à de faibles vitesses de balayage (1 ou 5 mV/s), la réversibilité semble atteinte avec un ΔE_p de 59-60 mV, lorsque $n = 1$. De plus, le rapport des courants n'est jamais unitaire; le courant en oxydation est presque toujours beaucoup plus élevé que le courant cathodique.

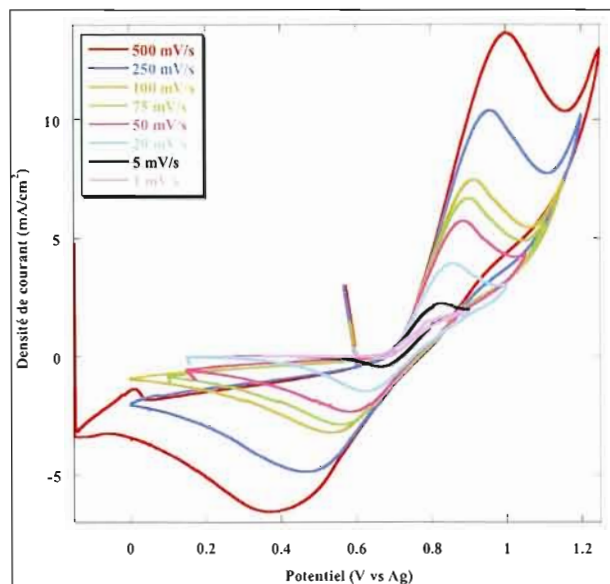


Figure 3.10 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M et le couple redox A en proportion Red :Ox de 1 :1, à différentes vitesses de balayage.

Il semble que les réactions anodique et cathodique soient l'inverse l'une de l'autre, puisque si le potentiel est balayé à des potentiels cathodiques, le pic en réduction disparaît après seulement deux cycles, indiquant ainsi que la réaction de réduction est directement liée à la réaction d'oxydation. Il y aurait donc formation du disulfure lors de l'oxydation et bris du lien S-S lors de la réduction. La différence de potentiel est de l'ordre de 950 mV et moins, et ce, pour l'ensemble des couples redox à l'étude. Il n'est donc pas possible de qualifier ces systèmes d'irréversibles, puisque sous certaines conditions les systèmes tendent vers la réversibilité et sous d'autres conditions, c'est le contraire. Les systèmes à l'étude sont plutôt des systèmes électrochimiques quasi-réversibles.

Le courant mesuré lors de la formation du disulfure est limité par la diffusion, tel que démontré à la figure 3.11, mais cela n'est pas si clair pour la réaction réduction. L'équation reliée à la droite présentée à la figure 3.11a (Tableau 2.3i) permet de déterminer le coefficient de diffusion de la thiourée cyclique du couple redox A. Mentionnons que l'équation présentée à la figure 3.11a est décrite comme étant l'équation de Randles-Sevcik. C'est bien sûr une approximation, puisqu'en réalité nous sommes en présence d'un système quasi-

réversible et que pour un tel système, il faut tenir compte d'une fonction de courant. Cette fonction de courant n'a pu être déterminée avec les techniques mises à notre disposition lors de ce projet, ce qui nous a obligé à approximer le coefficient de diffusion à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik (voir section 4.1.2). En résumé, le système thiourée cyclique/disulfure peut être qualifié de quasi-réversible et le courant anodique serait limité par la diffusion.

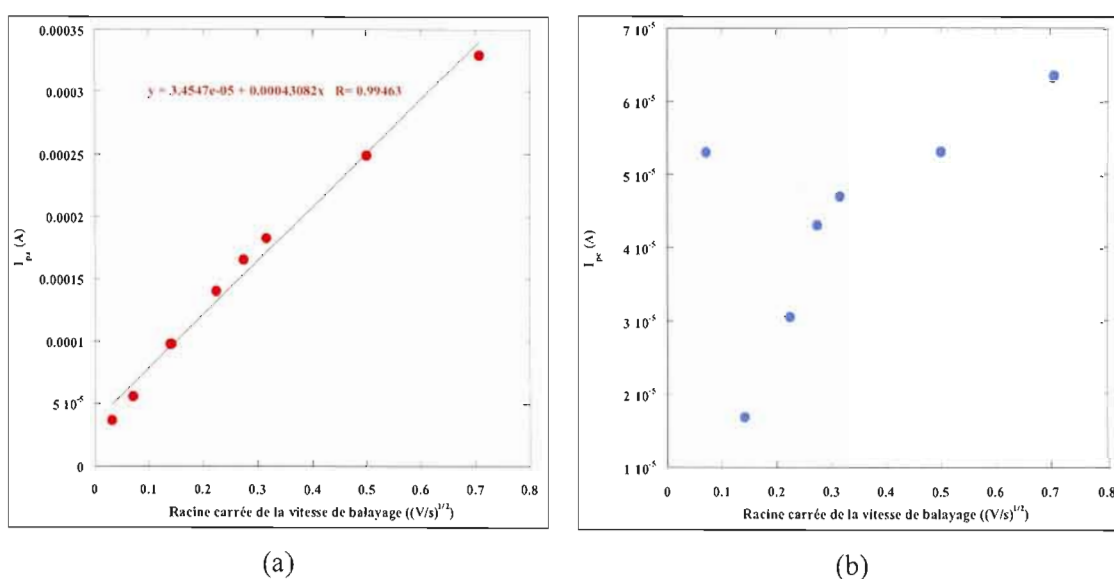


Figure 3.11 Courbes du (a) courant anodique et (b) courant cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour le couple redox A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.

3.2.1.1 Étude des rapports Red :Ox 1 :1

Les quatre couples redox synthétisés ont tout d'abord été étudiés avec un rapport Red :Ox de 1 :1 dans les deux solvants à l'étude, soit EC-DMC avec TBAP 0,3 M et EMITFSI. Les voltampérogrammes cycliques obtenus sont présentés à la figure 3.12 et les paramètres électrochimiques sont donnés dans le tableau 3.3.

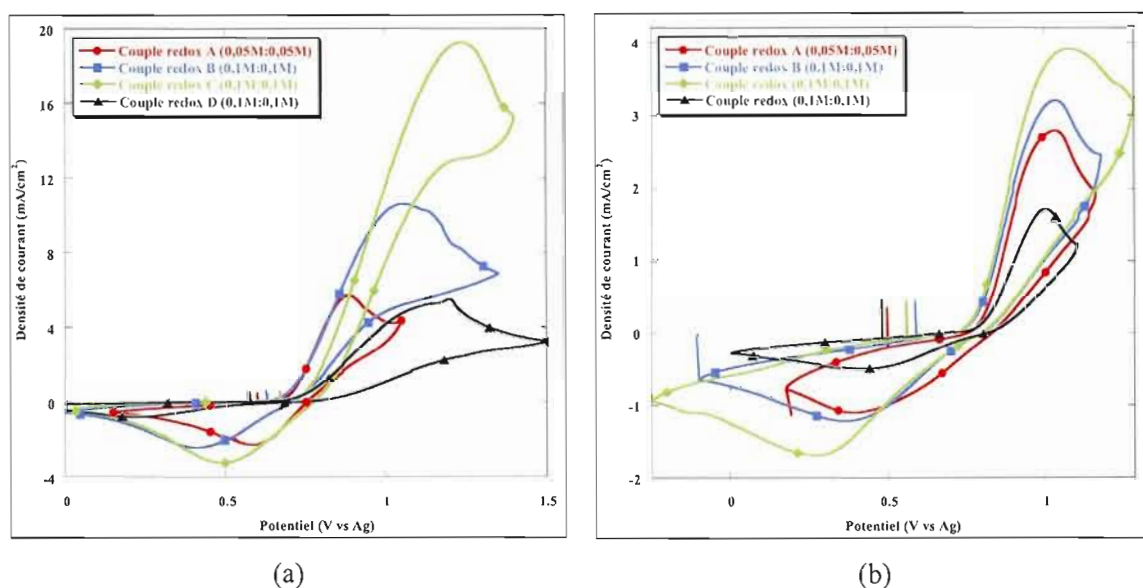


Figure 3.12 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI, et contenant les couples redox A, B, C et D en proportion Red :Ox de 1 :1, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Tableau 3.3

Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.12

Couple redox (Red : Ox)	E_{p_a} (V vs Ag)	E_{p_c} (V vs Ag)	ΔE_p (mV)	E_{redox} (V vs Ag)	E_{redox} (V vs ENH)	J_{p_a} (mA/cm ²)	J_{p_c} (mA/cm ²)	J_{p_a}/J_{p_c}
EC-DMC avec TBAP 0,3 M								
A	0,88	0,58	300	0,73	0,88	5,6	1,1	5,3
B	1,06	0,41	650	0,74	0,89	10,4	4,6	2,3
C	1,24	0,49	750	0,87	1,02	19,4	13,7	1,4
D	~ 1,17	0,22	950	0,70	0,85	5,2	0,5	11,0
EMITFSI								
A	1,03	0,39	640	0,71	0,71	2,6	Nd	Nd
B	1,03	0,36	670	0,70	0,60	3,0	0,2	16,1
C	1,08	0,27	810	0,68	0,68	3,8	0,4	10,1
D	1,00	0,42	580	0,71	0,71	1,6	Nd	Nd

Tout d'abord, il importe de mentionner que le couple redox A est deux fois moins concentré que les autres couples, et ce, dans les deux solvants. Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, la faible solubilité de ce couple redox dans les deux solvants nous a forcé à diminuer sa concentration par rapport à celle des autres couples. On peut donc supposer que si sa concentration avait été la même, les courants observés auraient été plus élevés. En observant les voltampérogrammes cycliques obtenus, il est évident que pour la plupart des couples, le rapport 1 : 1 n'est pas optimal. En effet, à 50 mV/s, les ΔE_p observés pourraient être améliorés (diminués) et ainsi tendre plus vers la réversibilité, comme c'est le cas pour le couple redox A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, qui possède une différence de potentiel de 300 mV. Le ΔE_p augmente en passant du couple A au couple D, sauf que ce dernier dans EMITFSI montre un ΔE_p inférieur à celui du couple A. De plus, les potentiels redox[†] sont plus positifs lorsque les couples redox sont dissous dans EC-DMC (Tableau 3.3). Il est important de faire attention à ce détail, puisqu'un couple ayant un potentiel redox

[†] Le potentiel redox est une approximation qui a été utilisée pour fins de comparaison. Il a été déterminé comme suit : $E_{redox} \approx E_{p_a} - \frac{\Delta E_p}{2} \approx E_{p_c} + \frac{\Delta E_p}{2}$

d'environ 0,7 V vs ENH est désiré pour application dans une pile Grätzel (DSSC) afin de maximiser son photovoltage, ce qui est obtenu lorsque dissous dans EMITFSI. Toutefois, il ne faut pas que le potentiel redox soit trop positif, car ce dernier ne serait plus compatible avec le semi-conducteur de type n développé dans notre laboratoire (CuInS_2 , $E_F = -0,330$ V vs ENH pour le couple redox HT (100 mM)/ T_2 (10 mM) dans ACN avec TBAP 0,3 M). Dans ce cas-ci, HT représente le 5-mercapto-1-méthyltétrazole et T_2 le disulfure correspondant. En effet, dans ce cas, le niveau de Fermi du couple redox peut être situé en dessous du niveau du haut de la bande de valence du semi-conducteur (Figure 3.13). Cela empêcherait la production d'un photocourant sous illumination du semi-conducteur, puisque les trous photogénérés ne pourraient pas être transférés dans le niveau rempli des espèces réduites du couple redox. Encore une fois, basées sur ce critère, les solutions à base de EMITFSI seraient préférées.

Il faut également noter que les courants en oxydation sont toujours plus élevés que les courants en réduction et que les courants augmentent en passant du couple A au couple C, puis diminuent pour le couple D (effet stérique plus important), et ce, dans les deux solvants.

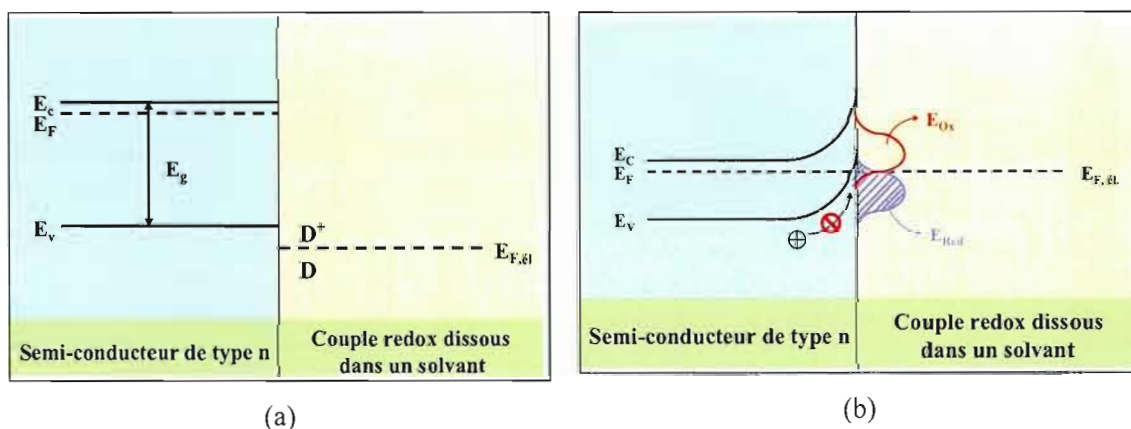


Figure 3.13 Diagramme de niveaux d'énergie : (a) avant l'établissement de la jonction semi-conducteur de type n » électrolyte contenant un couple redox qui ne convient pas au semi-conducteur; (b) après l'établissement de la jonction et sous illumination. E_{IOx} et E_{IRed} représentent, respectivement, l'énergie des niveaux vides des espèces oxydées et celle des niveaux remplis d'électrons des espèces réduites.

Cette différence entre les courants d'oxydation et de réduction semble moins marquée dans le EMITFSI, mais ce n'est pas tout à fait juste, puisque le rapport J_p_a/J_p_c est beaucoup plus grand dans EMITFSI. Dans ce solvant, la ligne de base du pic de réduction est plus difficile à déterminer, ce qui donne lieu à des courants beaucoup plus faibles, voire indéterminables. Ceci laisse croire que la réaction d'oxydation se fait plus facilement que celle de réduction. Il a donc été supposé que cette dernière ne se déroule pas comme nous le pensions ou que le bris du lien S-S se fait beaucoup plus difficilement que sa formation. Mais cela sera discuté plus loin puisque d'autres analyses et études ont été réalisées afin de répondre à plusieurs interrogations.

Afin de trouver une meilleure relation entre les courants ou les potentiels observés et les substituants sur les molécules redox, le rapport Red :Ox a été varié. Mais avant de poursuivre dans cette voie, les rapports 1 :1 dans les deux solvants ont été comparés pour un même couple redox. Les voltampérogrammes cycliques comparatifs sont présentés à la figure 3.14 et les paramètres électrochimiques ont déjà été donnés dans le tableau 3.3. Les résultats obtenus respectent ce qui était attendu. En effet, tous les voltampérogrammes présentés dans le cadre de ce projet ont été réalisés à température ambiante, soit à environ 22 °C. Or, comme il sera présenté dans le chapitre IV, à température ambiante, le mélange EC-DMC est beaucoup moins visqueux que le EMITFSI, et ce, même si un sel support y a été dissous au préalable. D'ailleurs, c'est là une des caractéristiques de plusieurs liquides ioniques, c'est-à-dire qu'ils ont une viscosité assez importante à température pièce. Il est donc possible de supposer que la mobilité des ions, à environ 22 °C, est facilitée dans un solvant moins visqueux comme le EC-DMC et que, par conséquent, les courants mesurés devraient être plus grands dans un tel solvant. Ainsi, les courants anodiques observés pour les solutions électrolytiques préparées dans le EC-DMC avec TBAP 0,3 M sont deux à cinq fois plus élevés que ceux observés pour les solutions préparées dans le EMITFSI. Cette différence est beaucoup plus marquée pour les courants cathodiques. Il est possible que si les analyses avaient été effectuées à des températures beaucoup plus élevées, l'inverse aurait été observé (courants plus élevés dans EMITFSI), puisqu'il y a un changement dans la viscosité de ces solvants à plus haute température : la diminution de la viscosité du EMITFSI est

beaucoup plus marquée que celle de EC-DMC contenant TBAP 0,3 M, et ce, même si elle reste malgré tout élevée (voir chapitre IV).

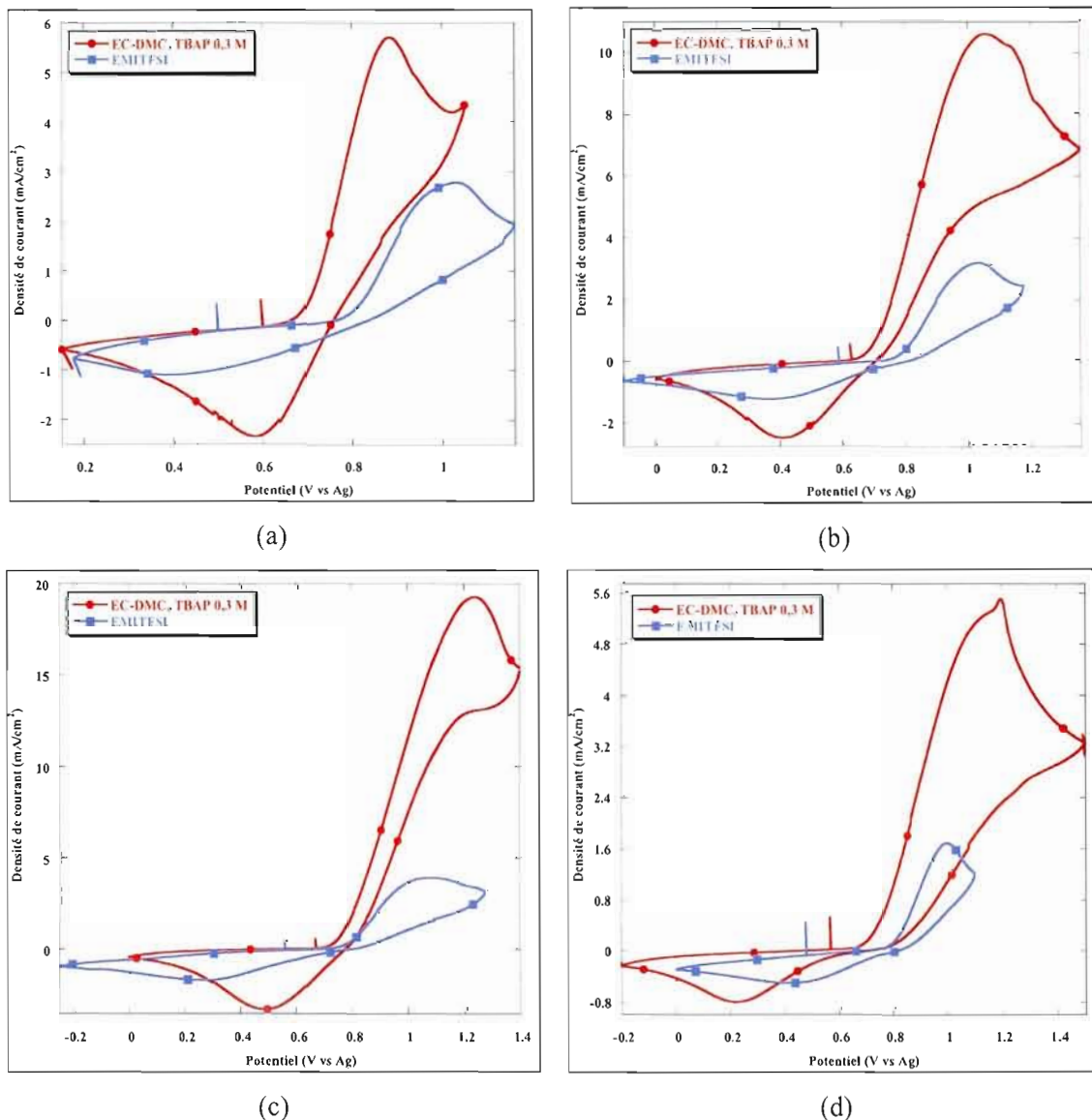


Figure 3.14 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt comparant les résultats obtenus dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M et EMITFSI pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D. Rapports Red :Ox de 1 :1 et vitesse de balayage de 50 mV/s.

En observant les voltampérogrammes cycliques de la figure 3.14, il est possible de constater qu'ils sont, notamment en ce qui concerne les pics anodiques, généralement mieux définis (par rapport à la ligne de base) lorsque le milieu électrolytique est préparé dans le EMITFSI. De plus, dans le cas des VCs obtenus pour les couples redox A et D dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M, une relation est proposée : plus le substituant sur les molécules redox devient long ou augmente de volume, moins le VC est bien défini et plus le pic anodique est prédominant. Ceci nous ramène aux suppositions déjà émises. S'il s'avère vrai que la dissociation du lien S-S est plus difficile que sa formation, alors il est possible de supposer que la grosseur ou la longueur du substituant joue peut-être un rôle dans cette réaction. En effet, si ce dernier est très volumineux (e.g., couple D), il se peut que l'encombrement stérique empêche la réaction de bien se faire. Ceci n'est pas observé dans le cas des solutions électrolytiques à base de EMITFSI. Rappelons que le EMITFSI est composé de cations EMI^+ et d'anions $TFSI^-$ qui influencent grandement la solvation. Or, un sel ne solvate pas une molécule de la même façon qu'un solvant organique neutre; la stabilité de la solution peut en être affectée. C'est peut-être ce qui explique le fait que les voltampérogrammes cycliques obtenus dans le EMITFSI sont mieux définis.

3.2.1.2 Étude des rapports Red :Ox optimaux

Comme mentionné précédemment, le rapport Red :Ox des solutions électrolytiques a été modifié pour des fins d'optimisation. En variant la proportion de forme réduite versus la forme oxydée d'un couple redox, les valeurs de ΔE_p et des courants de pics sont changées. Fait intéressant à noter, ce n'est pas parce qu'il y a deux fois plus de forme réduite dans un milieu que le courant anodique est deux fois plus élevé. Il a également été observé que la nature (solide ou liquide) des thiourées cycliques et des disulfures influence grandement les potentiels et les courants. Prenons le cas du couple redox B où la forme réduite est solide tandis que la forme oxydée est liquide, et ce, à température pièce. Sachant qu'au départ, le rapport 2 :1 ne présente pas les mêmes données électrochimiques que le rapport 1 :2, cette différence est amplifiée si deux fois plus de forme solide est utilisée par rapport à la forme liquide, et vice et versa. En effet, la viscosité d'un milieu augmente lorsqu'un solide y est

dissous. Par contre, cette influence sur la viscosité est beaucoup moins marquée lorsqu'un liquide est mélangé au solvant. Il peut aussi y avoir un effet sur la solvation, puisque non seulement le solvant va solubiliser le produit qui est solide, mais ce dernier va également être solvato en partie par la forme qui est liquide (forme oxydée dans l'exemple cité ici). Ayant compris que le rapport Red :Ox modifie les caractéristiques électrochimiques du système étudié, un rapport qui est dit optimal a été recherché pour chaque couple redox dans les deux solvants. La figure 3.15 démontre de quelle façon le rapport optimal a été déterminé.

L'exemple présenté à la figure 3.16 est donné pour le couple redox A dissous dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M, mais la même procédure et les mêmes critères ont été utilisés pour tous les autres couples. Tout d'abord, les rapports 1 :1, 1 :2 et 2 :1 ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et les VCs obtenus ont été comparés à une vitesse donnée, comme par exemple à 50 mV/s (Figure 3.15a). Le tableau 3.4 présente les paramètres électrochimiques relatifs à ces différents rapports; ces paramètres montrent que les rapports 1 :1 et 1 :2 offrent les meilleures valeurs de ΔE_p .

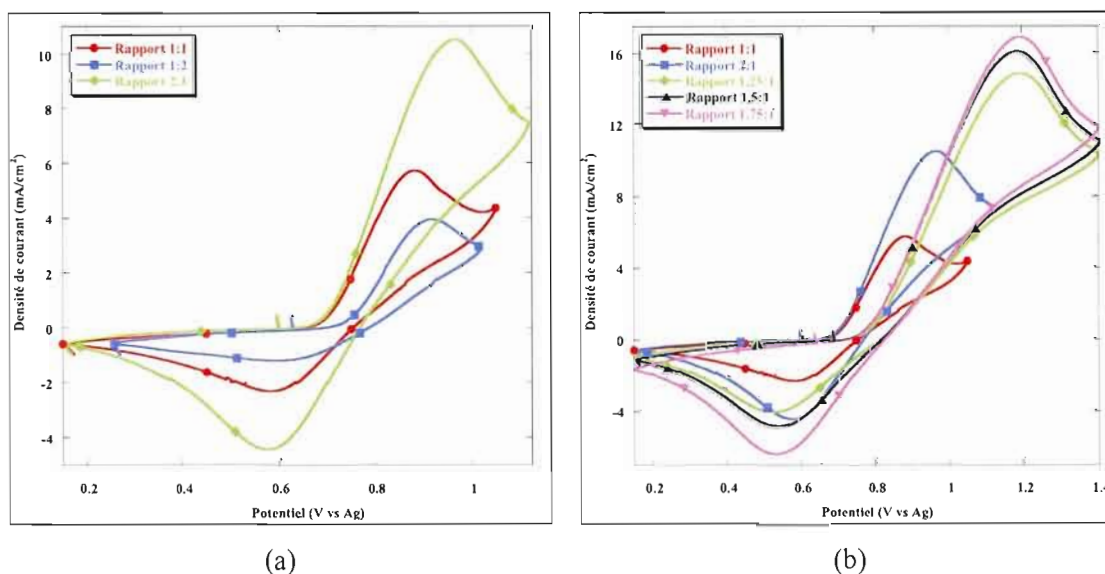


Figure 3.15 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M contenant le couple redox A avec différents rapports Red :Ox. Vitesse de balayage : 50 mV/s.

Tableau 3.4

Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.15
(couple A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M)

Rapport Red :Ox	E_{p_a} (V vs Ag)	E_{p_c} (V vs Ag)	ΔE_p (mV)	E_{redox} (V vs Ag)	E_{redox} (V vs ENH)	J_{p_a} (mA/cm ²)	J_{p_c} (mA/cm ²)	J_{p_a}/J_{p_c}
1 :1	0,88	0,58	300	0,73	0,88	5,6	1,1	5,3
1 :2	0,92	0,60	320	0,76	0,91	3,8	nd	nd
2 :1	0,97	0,58	390	0,78	0,93	10,4	2,7	6,1
1,25 :1	1,20	0,53	670	0,87	1,02	14,4	4,4	3,3
1,5 :1	1,20	0,53	670	0,87	1,02	15,7	5,2	3,1
1,75 :1	1,20	0,53	670	0,87	1,02	16,2	6,4	2,5

Par contre, en terme de courant (ou densité de courant), ce sont plutôt les rapports 1 :1 et 2 :1 qui sont les meilleurs. D'ailleurs, le rapport 2 :1 présente des densités de courant deux fois plus élevées que le rapport 1 :1 et son ΔE_p est à peine 70 mV plus grand que celui du rapport 1 :2 dont les densités de courant sont très faibles. Pour ces raisons, les rapports 1 :1 (bons courants et bon ΔE_p) et 2 :1 (très bons courants et ΔE_p acceptable) sont retenus. Pour des fins d'optimisation, des rapports Red :Ox intermédiaires ont été étudiés. Les rapports 1,25 :1, 1,5 :1 et 1,75 :1 ont ainsi été analysés et il s'est avéré que les densités de courant obtenues sont plus élevées que celles des rapports 1 :1 et 2 :1 (Tableau 3.4). Sachant que dans les recherches précédentes, c'est le courant qui posait problème et que le système étudié n'est pas réversible (les valeurs de ΔE_p sont toujours d'au moins 300 mV), le rapport 1,75 :1 a été qualifié d'optimal puisque ses densités de courant de pics sont les plus élevées et que les rapports J_{p_a}/J_{p_c} est le plus faible. Ainsi, des densités de courant élevées ont été préférées dans le but d'améliorer les performances d'une future pile solaire. De plus, le rapport 1,75 :1 possède un E_{redox} plus positif que celui des rapports 1 :1 et 1 :2, ce qui pourrait permettre de maximiser le photovoltage d'une pile contenant un semi-conducteur de type n.

Les rapports Red :Ox optimaux ont été déterminés pour chaque couple redox dans chacun des deux solvants : EC-DMC avec TBAP 0,3 M et EMITFSI. Ainsi, pour les

solutions électrolytiques préparées dans le EC-DMC avec TBAP 0,3 M, les rapports optimaux sont :

- (i) Couple redox A \rightarrow rapport 1,75 :1;
- (ii) Couple redox B \rightarrow rapport 1 :2;
- (iii) Couple redox C \rightarrow rapport 1 :1;
- (iv) Couple redox D \rightarrow rapport 1 :1.

Quant aux couples redox préparés dans le EMITFSI, le meilleur rapport Red :Ox est 2 :1 pour les couples A et B, et 1 :2 pour les couples C et D. La figure 3.16 présente les voltampérogrammes cycliques de ces rapports dans chaque solvant; les paramètres électrochimiques sont résumés dans le tableau 3.5.

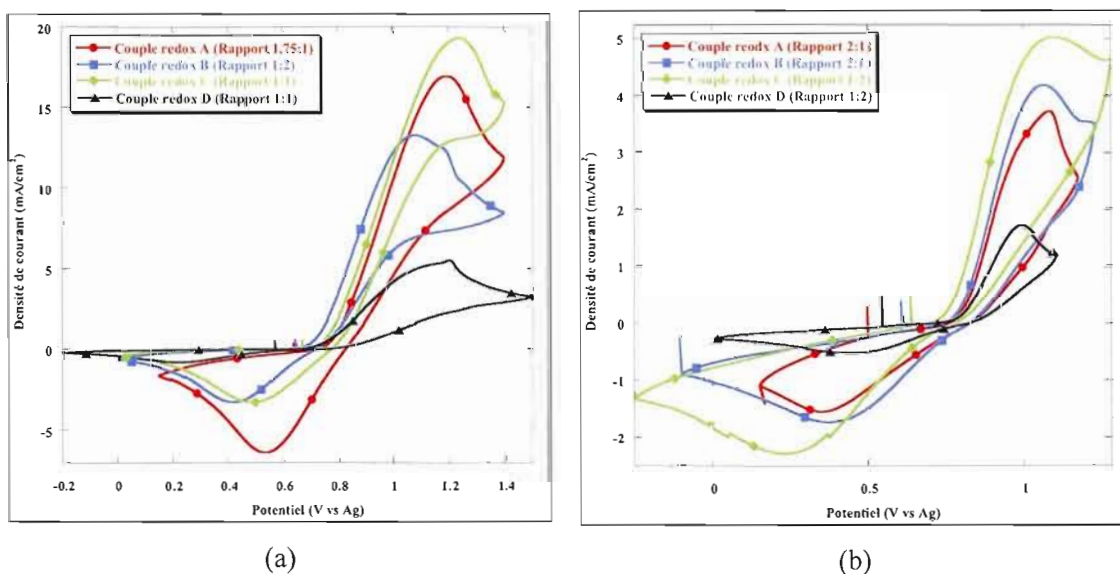


Figure 3.16 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI contenant les couples redox A, B, C et D dont les rapports Red :Ox sont optimaux, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Tableau 3.5

Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.16

Couple redox (Red : Ox)	E _{pa} (V vs Ag)	E _{pc} (V vs Ag)	ΔE _p (mV)	E _{redox} (V vs Ag)	E _{redox} (V vs ENH)	J _{pa} (mA/cm ²)	J _{pc} (mA/cm ²)	J _{pa} /J _{pc}
EC-DMC avec TBAP 0,3 M								
A (1,75 :1)	1,20	0,53	670	0,87	1,02	16,2	6,4	2,5
B (1 :2)	1,08	0,42	660	0,75	0,90	13,0	Nd	Nd
C (1 :1)	1,24	0,49	750	0,87	1,02	19,4	13,7	1,4
D (1 :1)	~ 1,17	0,22	950	0,70	0,85	5,2	0,5	11,0
EMITFSI								
A (2 :1)	1,09	0,35	740	0,72	0,66	3,5	Nd	Nd
B (2 :1)	1,07	0,37	700	0,72	0,66	3,9	0,2	20,6
C (1 :2)	1,10	0,23	870	0,67	0,61	4,6	0,8	5,9
D (1 :2)	0,99	0,45	540	0,72	0,66	1,6	0,1	17,6

Tout comme déjà mentionné lors de la comparaison des rapports 1 :1 dans les deux solvants, les densités de courant anodiques et cathodiques sont beaucoup plus élevées dans le mélange EC-DMC; en fait, ces dernières sont environ cinq fois plus élevées. Ceci est probablement dû au fait qu'à température ambiante, le EC-DMC est beaucoup moins visqueux que le EMITFSI et que, par conséquent, la mobilité des ions en est favorisée. De plus, en ce qui concerne le courant, le couple redox D est le moins bon des quatre. Rappelons qu'un isopropyle occupe les positions 1 et 3 de la thiourée et que cela augmente l'encombrement stérique de la molécule cyclique (forme réduite), mais surtout de son disulfure. Il a donc été supposé que c'est l'encombrement stérique qui est responsable des faibles densités de courant observées, puisqu'il a été supposé que la réaction se fait difficilement. Toutefois, dans un solvant visqueux comme le EMITFSI, le ΔE_p de ce couple redox est le plus faible (540 mV). Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour le couple C sont également intéressants. En effet, cette molécule porte un éthyle en position 1 et un méthyle en position 3; une asymétrie est donc observée. Ce système a justement été étudié afin de vérifier le comportement électrochimique d'un système comportant une asymétrie. Or, dans les deux solvants étudiés, il semble que cette asymétrie favorise des densités de

courant anodiques et cathodiques plus élevées par rapport à un système qui est composé d'un couple redox symétrique. Toutefois, les valeurs de ΔE_p observées sont les plus élevées (à l'exception du couple D dans EC-DMC), ce qui n'avantage pas l'utilisation future de ce couple redox en pile solaire. Toutefois, on ne peut l'écarter sans autre considération, puisque ses densités de courant élevées pourraient contribuer à augmenter l'efficacité d'une cellule photovoltaïque électrochimique (CPE), d'autant plus que le rapport J_{p_a}/J_{p_c} est le plus faible de tous les couples redox étudiés. Par contre, pour pouvoir envisager son utilisation en pile, il faut absolument élaborer une nouvelle synthèse, moins coûteuse que celle proposée dans le chapitre précédent.

En analysant les valeurs de la figure 3.16 et du tableau 3.5, un autre élément a attiré notre attention, soit les bonnes performances électrochimiques du couple redox A. D'ailleurs, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, la densité de courant anodique est plus élevée que celle des couples redox B et D, tandis que dans le EMITFSI, le courant anodique est plus élevé que celui du couple D. Bref, d'un point de vue électrochimique, les performances du couple redox A sont nettement meilleures que celles du couple D. Ceci laisse croire qu'un couple redox portant des substituants plus petits (moins encombrants) serait plus performant. Mais ce qui est le plus intéressant dans le cas du couple redox A, c'est que celui-ci est deux fois moins concentré que les autres couples étudiés et que malgré tout, les résultats sont aussi bons, sinon meilleurs, que ceux des autres couples. Si l'on cherche à commercialiser une CPE, ceci est très intéressant puisque pour obtenir des performances similaires, il faut deux fois moins de produit du couple redox A, ce qui implique que les coûts associés à la conception de la pile solaire seraient moins élevés. On peut également envisager que si la concentration de ce couple redox pouvait être augmentée, ses performances électrochimiques seraient améliorées. Dans le cadre de ce projet, les solvants utilisés, particulièrement le sel fondu à température ambiante, n'ont pas permis la dissolution d'une grande quantité de produit. Bref, la faible solubilité des formes réduite et oxydée du couple A nous a obligés à diminuer les concentrations par rapport aux autres couples redox. Toutefois, ce problème de solubilité pourrait être amoindri avec l'utilisation d'un autre solvant. Il importe de mentionner que ce n'est pas la concentration de la forme réduite qui est limitante, mais plutôt celle de la forme oxydée. C'est pour cette raison que les meilleurs rapports Red :Ox pour le

couple A contiennent toujours plus de forme réduite que de forme oxydée. À ce propos, lorsque la forme oxydée est en plus grande quantité, (rapport optimal 1 :2), c'est parce que celle-ci est liquide (e.g., couple B dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M) ou, dans le cas de la forme oxydée D dans EMITFSI, mi-solide, mi-liquide. Le fait que la forme oxydée soit liquide facilite sa solubilisation et comme elle est chargée 2+, les performances électrochimiques du couple redox s'en trouvent améliorées, c'est-à-dire que la résistance est plus faible (conductivité accrue).

La figure 3.16 montre que, de façon générale, tous les couples redox se comportent de la même façon pour un solvant donné. Ainsi, il est possible de croire que les réactions d'oxydation et de réduction sont les mêmes pour tous les couples redox; un mécanisme général peut donc être proposé. Finalement, le tableau 3.5 montre que le potentiel redox est sensiblement le même pour tous les couples dissous dans un même solvant et qu'il est plus positif lorsque le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M est employé, ce qui pourrait mener à des CPE caractérisées par des photovoltages plus élevés. Lorsque ce solvant est utilisé, le couple D possède un potentiel redox moins positif que celui des autres couples.

3.2.1.3 Étude sur la nécessité des substituants en positions 1 et 3

Les résultats démontrent, hors de tout doute, que la grosseur du substituant influence les densités de courant ainsi que les potentiels observés. Un petit substituant, comme CH_3 , semble donner de meilleurs résultats en considérant sa plus faible concentration par rapport aux autres couples redox. Toutefois, une question s'est imposée : est-ce que la présence d'un substituant en positions 1 et 3 est réellement nécessaire ? Pour en savoir plus, une étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée sur une thiourée cyclique non-substituée et son disulfure. Le VC obtenu est présenté à la figure 3.17 qui le compare avec les VCs des quatre couples redox dissous dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M (Red :Ox = 1 :1).

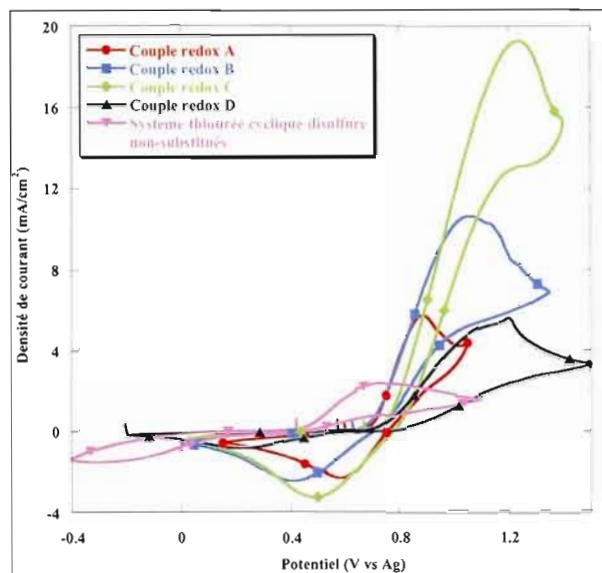


Figure 3.17 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt immergée dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M comparant les rapports Red :Ox de 1 :1 des couples redox A, B, C et D avec celui d'un système thiourée cyclique/disulfure non-substitué, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

L'utilité du substituant en positions 1 et 3 est étonnante. En effet, lorsque la thiourée cyclique et son disulfure sont dépourvus de substituants, les densités de courant sont très faibles, la valeur du ΔE_p est très grande et le potentiel redox est beaucoup plus petit ($\sim 0,4$ V vs ENH). Tout se passe à des potentiels beaucoup plus négatifs, ce qui peut rendre le système électrochimique beaucoup moins intéressant lorsque mis en jonction avec un semi-conducteur de type n, comme celui développé dans notre laboratoire. De toute manière, les densités de courant sont tellement plus faibles que celles observées pour les couples redox disubstitués, que son utilisation comme couple redox dans une CPE n'est pas envisageable. Il sera présenté, dans un chapitre ultérieur, que l'oxydation passe par la formation d'un radical. Or, il a été supposé que lorsque ce sont des hydrogènes qui se trouvent en positions 1 et 3, le temps de vie du radical est moins grand que celui du radical d'une thiourée cyclique qui est substituée par une chaîne alkyle. Les chances que ce radical rencontre et réagisse chimiquement avec un autre radical sont donc amoindries, ce qui se traduit par un courant anodique beaucoup plus faible. Pour ce qui est du courant de réduction, on constate que celui-ci est nettement plus faible que celui des disulfures substitués et qu'il se trouve à des potentiels très négatifs. Ainsi, nous croyons que la présence d'hydrogènes n'influence

aucunement la délocalisation de la charge entre les azotes du cycle. Par contre, la présence d'un groupement électro-donneur, comme par exemple une chaîne alkyle, favorise cette même délocalisation de charge. Lorsque la charge positive se trouve sur l'un des atomes d'azote, la chaîne alkyle qui y est substituée contribue à la stabilisation de la charge par hyperconjugaison et de l'autre côté, le même phénomène se produit, car il y a également un groupe alkyl sur l'azote. On peut donc voir cela comme si la délocalisation et la stabilisation de la charge était accrue. L'énergie de l'orbitale antiliante du carbone (celui qui est lié aux atomes d'azote et au soufre) serait aussi diminuée, ce qui favoriserait l'attaque de l'électron et donc le bris du lien S-S. Le courant cathodique serait donc plus important lorsque la molécule est substituée et c'est ce qui est observé. Les potentiels plus positifs peuvent s'expliquer par le fait que la barrière d'énergie est abaissée, donc elle est déplacée vers des potentiels plus positifs, et ceci serait dû à l'effet électro-donneur des chaînes alkyles.

3.2.2 Étude des électrolytes gels

3.2.2.1 Étude des gels optimaux

Maintenant que le milieu électrolytique liquide est un peu mieux compris, une étude en milieu gel a été réalisée. Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, seuls les rapports Red :Ox optimaux ont été étudiés en électrolyte gel, puisque ce sont ces milieux électrolytiques qui présentent les meilleures performances électrochimiques. Il est important de rappeler que contrairement à un électrolyte polymère solide à base de POE, le polymère dans un électrolyte gel n'interfère pas avec le couple redox. Le plus grand avantage d'un tel électrolyte, c'est que la bonne conductivité ionique de l'électrolyte liquide est à peu près conservée tout en possédant d'excellentes propriétés mécaniques qui sont dues à la présence du polymère dans le milieu. C'est donc ce type d'électrolyte qui a été préféré dans le cadre de ce projet. Il a été proposé que le réseau polymérique obtenu par l'ajout d'une certaine quantité de polymère agit comme une sorte de cage qui favorise la mobilité des ions.^{31,32} Ayant déjà déterminé les rapports Red :Ox optimaux pour chaque couple redox dans chaque

solvant, il a tout d'abord fallu déterminer la quantité optimale de polymère à incorporer dans l'électrolyte liquide. Un gel ni trop dur ni trop mou est désiré. En effet, ce dernier doit être suffisamment dur afin d'éviter les fuites lors de la conception de la CPE, ou même lors de l'étude dans la cellule électrochimique (voir figure 2.15), mais il faut que le gel soit suffisamment mou pour qu'un film mince soit facilement obtenu et que la conductivité de l'électrolyte liquide ne soit pas trop altérée. En d'autres mots, une texture de confiture ou de gel à cheveux est désirée. Sachant cela, des tests préliminaires ont été réalisés avec du PVdF. Cela a consisté en l'élaboration d'un gel qui ne contient aucun couple redox, donc composé seulement du solvant et du polymère. Ceci a été réalisé en sachant très bien que lorsque le couple redox y serait incorporé, le gel deviendrait plus dur. Ainsi, il a été déterminé qu'il faut entre 5 % et 12,5 % poids/poids en polymère pour obtenir la consistance désirée. Se basant sur ces faits, les gels électrolytiques ont été préparés. La figure 3.19 illustre, par un exemple, comment le pourcentage en polymère a été choisi. Il est possible d'observer que le gel qui ne contient que 5 % en PVdF est le pire en terme de courant. Toutefois, les valeurs de ΔE_p et de E_{redox} sont similaires à celles des deux autres voltampérogrammes cycliques qui sont nettement meilleurs quant à leur courant.

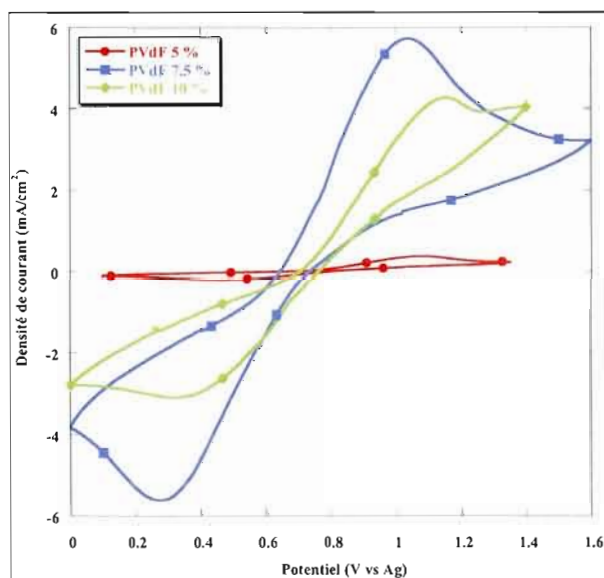


Figure 3.18 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt pour un gel composé du mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M et contenant le couple redox A dans un rapport Red :Ox de 1,75 :1 et différents pourcentages de polymère (PVdF), à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Ces faibles courants ont été attribués au fait que le gel était plutôt liquide. Ainsi, ce n'est pas un gel qui a été obtenu, mais plutôt un liquide très visqueux qui influence beaucoup la mobilité des ions, ce qui se manifeste par des densités de courant très faibles, soit de l'ordre du $0,5 \text{ mA/cm}^2$ et moins. La quantité de polymère a donc été doublée (10 %) et le voltampérogramme cyclique correspondant est présenté à la figure 3.18. Le gel obtenu est légèrement trop dur pour être considéré comme intéressant pour les analyses futures, même si les densités de courant de pics sont beaucoup plus grandes. La quantité de polymère a donc été abaissée à 7,5 %, ce qui a conduit à un gel qui possède des densités de courant anodique et cathodique plus élevées que celles des gels préparés avec 10 % en PVdF. De plus, le ΔE_p est légèrement inférieur et la texture du gel est exactement celle désirée au départ. Il importe donc de ne pas mettre trop de polymère, car le réseau polymérique (sorte de cage) est trop dense et la mobilité des ions en est affectée. Ceci donne alors lieu à des densités de courant un peu plus faibles, donc non optimales. Ainsi, dans le cas du couple redox A dans le EC-DMC avec TBAP 0,3 M, une quantité de 7,5 % en PVdF a été suffisante afin d'obtenir un gel adéquat, c'est-à-dire avec de bonnes performances électrochimiques et une consistance désirée. Une procédure similaire a été réalisée pour tous les autres gels (autres couples redox). La figure 3.19 présente les meilleurs gels dans chaque solvant et les paramètres électrochimiques sont présentés dans le tableau 3.6.

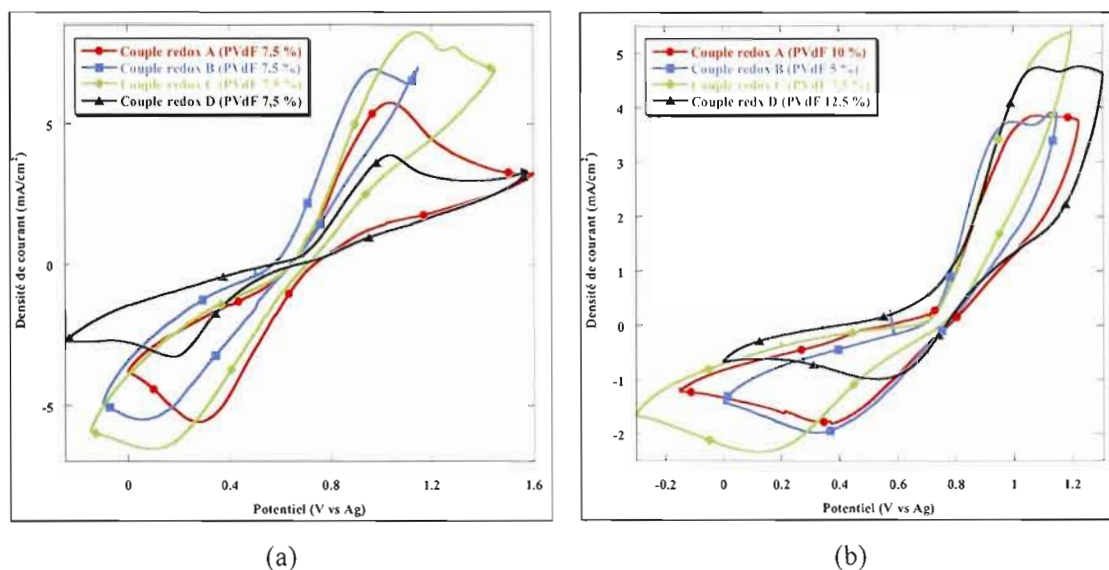


Figure 3.19 Voltampérommes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt pour les gels optimaux (rapport Red :Ox et pourcentage de polymère) des quatre couples redox étudiés dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Tableau 3.6

Paramètres électrochimiques des voltampérommes cycliques présentés à la figure 3.19

Couple redox	Contenu en PVdF	Ep _a	Ep _c	ΔEp	E _{redox}	Jp _a	Jp _c	Jp _a /Jp _c	
(Red :Ox)		(V vs Ag)	(V vs Ag)	(mV)	(V vs Ag)	(V vs ENH)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	
EC-DMC avec TBAP 0,3 M									
A (1,75 :1)	7,5 %	1,04	0,28	760	0,66	0,81	4,4	5,3	0,8
B (1 :2)	7,5 %	0,98	0,06	920	0,52	0,67	5,5	Nd	Nd
C (1 :1)	7,5 %	1,15	0,10	1050	0,63	0,78	6,4	3,3	2,0
D (1 :1)	7,5 %	1,04	0,18	860	0,61	0,76	2,8	2,1	1,4
EMITFSI									
A (2 :1)	10 %	1,08	0,34	740	0,71	0,71	3,2	Nd	Nd
B (2 :1)	5 %	1,00	0,32	680	0,66	0,66	3,3	Nd	Nd
C (1 :2)	7,5 %	1,18	0,12	1060	0,65	0,65	5,1	0,3	15,8
D (1 :2)	12,5 %	1,09	0,53	560	0,81	0,81	4,2	0,4	9,7

Les mêmes observations qui ont été faites pour les solutions électrolytiques s'appliquent en grande partie aux gels électrolytiques. En effet, comme pour les solutions électrolytiques, les densités de courant sont plus élevées lorsque le solvant est EC-DMC avec TBAP 0,3 M comparativement au liquide ionique EMITFSI. Toutefois, la différence n'est pas très grande, c'est-à-dire que dans le ECD-DMC, les densités de courant anodiques sont à peine plus élevées (1 ou 2 mA/cm² de plus), mais les densités de courant cathodiques sont beaucoup plus élevées. Une exception concerne le couple redox D qui présente une densité de courant anodique plus grande lorsque le sel fondu est employé. D'ailleurs, en comparant les tableaux 3.5 et 3.6, on remarque que les densités de courant de pics d'oxydation et de réduction de ce couple sont augmentées en présence de PVdF lorsque le milieu électrolytique contient du EMITFSI. En présence de EC-DMC avec TBAP 0,3 M, seul J_{p_c} est plus grand dans le gel comparativement au liquide. Pour les couples redox A, B et C, il semble donc que la présence d'un réseau polymérique affecte plus l'électrolyte liquide préparé à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M que l'électrolyte liquide préparé dans le EMITFSI. Une raison assez simple peut expliquer ce comportement. Lors de la préparation des gels, il faut chauffer à une température assez élevée, soit aux alentours de 70-90 °C. Ceci a pour conséquence que le diméthyle carbonate du mélange de solvants EC-DMC a tendance à s'évaporer. Le rapport molaire 1 pour 1 entre l'éthylène carbonate et le diméthyle carbonate n'est plus respecté et donc l'éthylène carbonate est présent en plus grande quantité. Or, ce dernier est solide à température ambiante, ce qui cause une augmentation de la viscosité du milieu, et par conséquent, la mobilité des ions en est réduite. Ceci se traduit donc par une diminution des densités de courant anodiques et cathodiques. Bref, ce n'est pas la présence du polymère qui influence les résultats électrochimiques observés, mais plutôt la modification du solvant (évaporation partielle). Par ailleurs, la formation d'un gel semble uniformiser, en quelque sorte, la réaction d'oxydation, puisque les potentiels de pics anodiques observés sont semblables dans les deux solvants pour un même couple redox. Il a déjà été mentionné précédemment que cette réaction semble plus facilement réalisable comparativement à la réaction de réduction. Il est donc normal que cette réaction démontre plus l'effet du réseau polymérique créé par l'ajout du PVdF dans le milieu électrolytique. On peut donc croire que la présence du réseau polymérique force le passage des ions d'une certaine manière au lieu que ce mouvement soit aléatoire. Ceci permet d'émettre l'hypothèse

que la mobilité des ions serait la même dans un gel composé du même polymère, et ce, peu importe la nature des solvants en autant que ceux-ci aient des viscosités semblables. En effet, en évaporant du DMC, la viscosité du milieu contenant le mélange EC-DMC se rapproche de celle du milieu contenant du EMITFSI, et donc le réseau polymérique aurait la même influence dans les deux cas. Il aurait été intéressant et avantageux de réaliser cette même étude à l'aide d'un autre solvant peu volatile, mais dont la viscosité est semblable à celle du EMITFSI, afin de vérifier si les potentiels de pics anodiques sont similaires à ceux observés dans ce travail.

Les potentiels redox observés pour les gels préparés dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M sont plus positifs que ceux préparés dans le EMITFSI, comme observé avec les liquides électrolytiques (voir tableau 3.5). Toutefois, les différences sont beaucoup moins marquées dans les gels. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les valeurs de E_{redox} sont moins positives dans les gels que dans les liquides électrolytiques correspondants, notamment en présence du mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Dans ce cas, il se peut que cela soit dû à l'évaporation d'une partie du mélange de solvants et/ou à la présence du polymère. Il est difficile de déterminer avec précision quel élément influence le plus la variation des valeurs de potentiels redox observées. Pour une meilleure compréhension de l'influence du PVdF sur les propriétés électrochimiques des couples redox, la figure 3.20 compare les voltampérogrammes cycliques des rapports Red :Ox optimaux en milieux liquide et gel pour les quatre couples redox. Les paramètres électrochimiques sont rapportés dans le tableau 3.7 qui reprend, pour une meilleure comparaison, les données des tableaux 3.5 et 3.6.

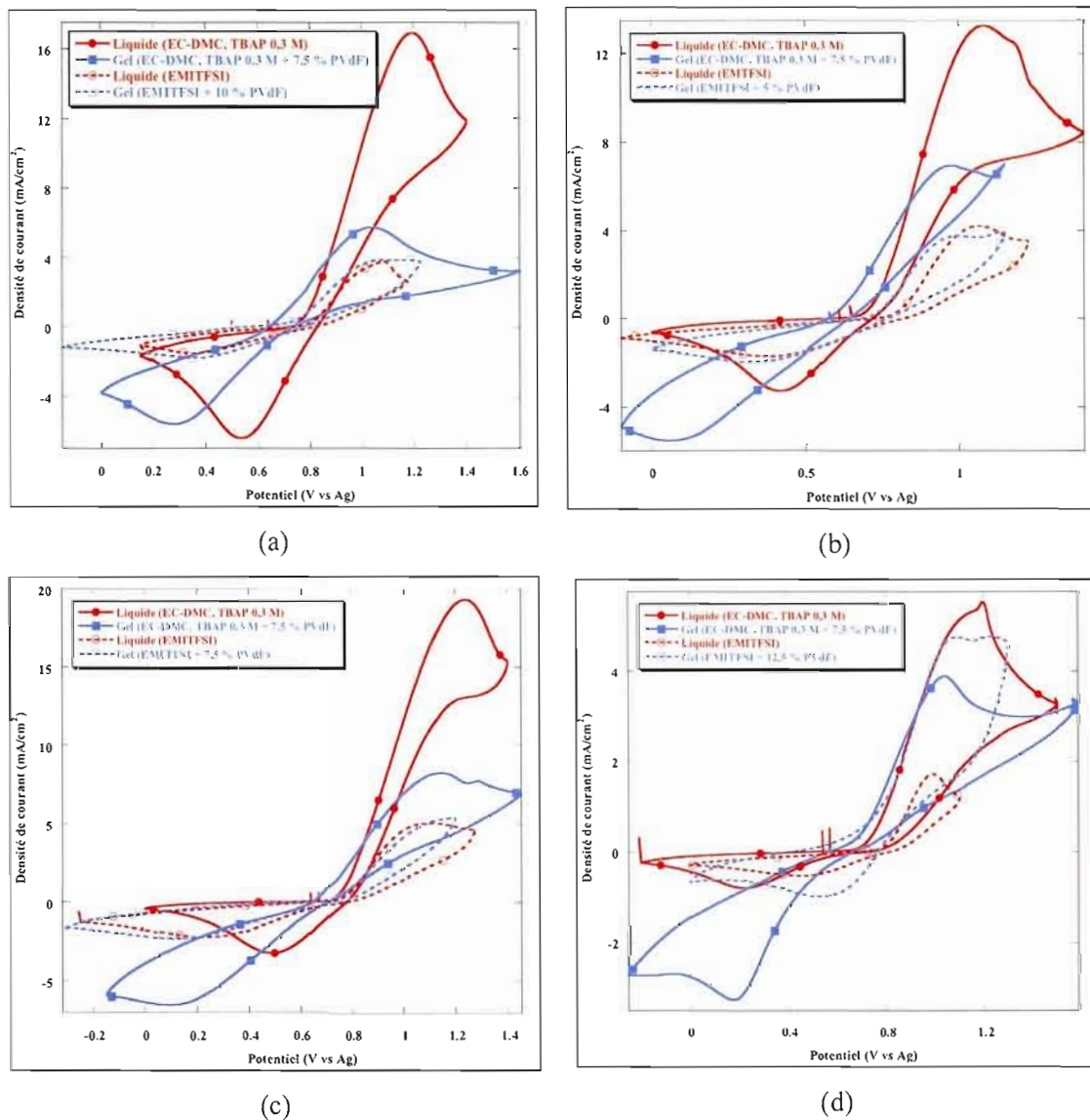


Figure 3.20 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt comparant les résultats obtenus pour les solutions électrolytiques optimales avec les gels correspondants optimaux (PVdF) dans les deux solvants pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Tableau 3.7

Paramètres électrochimiques des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.20

Couple redox	Contenu en PVdF	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_{redox}		J_{pa}	J_{pc}	J_{pa}/J_{pc}
(Red : Ox)		(V vs Ag)	(V vs Ag)	(mV)	(V vs Ag)	(V vs ENH)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	
EC-DMC avec TBAP 0,3 M									
A (1,75 :1)	—	1,20	0,53	670	0,87	1,02	16,2	6,4	2,5
	7,5 %	1,04	0,28	760	0,66	0,81	4,4	5,3	0,8
B (1 :2)	—	1,08	0,42	660	0,75	0,90	13,0	Nd	Nd
	7,5 %	0,98	0,06	920	0,52	0,67	5,5	Nd	Nd
C (1 :1)	—	1,24	0,49	750	0,87	1,02	19,4	13,7	1,4
	7,5 %	1,15	0,10	1050	0,63	0,78	6,4	3,3	2,0
D (1 :1)	—	~ 1,17	0,22	950	0,70	0,85	5,2	0,5	11,0
	7,5 %	1,04	0,18	860	0,61	0,76	2,8	2,1	1,4
EMITFSI									
A (2 :1)	—	1,09	0,35	740	0,72	0,66	3,5	Nd	Nd
	10 %	1,08	0,347	740	0,71	0,65	3,2	Nd	Nd
B (2 :1)	—	1,07	0,37	700	0,72	0,66	3,9	0,2	20,6
	5 %	1,00	0,32	680	0,66	0,60	3,3	Nd	Nd
C (1 :2)	—	1,10	0,23	870	0,67	0,61	4,6	0,8	5,9
	7,5 %	1,18	0,12	1060	0,65	0,59	5,1	0,3	15,8
D (1 :2)	—	0,99	0,45	540	0,72	0,66	1,6	0,1	17,6
	12,5 %	1,09	0,53	560	0,81	0,75	4,2	0,4	9,7

À première vue, on constate que le PVdF influence grandement le milieu électrolytique préparé à partir du mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M. À la limite, il semble que le polymère solide interagit avec le milieu électrolytique et que ce serait plutôt le comportement d'un électrolyte polymère solide qui est observé. Or, ce raisonnement est erroné. En effet, il est difficile de comparer les résultats obtenus pour les électrolytes liquides préparés dans ce mélange de solvants avec les gels électrolytiques correspondants, puisque dans le cas des électrolytes gels, la composition du solvant n'est plus la même. Rappelons que cela est dû à l'évaporation partielle du DMC. Par contre, il est intéressant de comparer les électrolytes liquides préparés dans le EMITFSI avec les gels électrolytiques obtenus dans le même solvant. Il est possible de noter, soit en examinant les voltampérogrammes cycliques ou en étudiant les paramètres électrochimiques présentés dans le tableau 3.7, que les densités de courant anodiques et cathodiques, les potentiels de pics anodiques et cathodiques, ainsi que les valeurs de ΔE_p obtenus pour les gels électrolytiques sont similaires

aux résultats obtenus en milieu liquide. C'est donc là la preuve que le polymère choisi, c'est-à-dire le PVdF, n'interfère aucunement avec le solvant ou le couple redox. Un effet semblable aurait donc été observé dans le cas des milieux électrolytiques à base de EC-DMC s'il n'y avait pas eu modification du solvant lors de la préparation du gel. Le réseau polymérique agit donc comme une cage où évolue le liquide électrolytique. Les buts ont donc été atteints. En effet, le gel est préféré au liquide puisque lors de la conception de la CPE, il peut y avoir des fuites du milieu électrolytique, ce qui n'est pas le cas pour un électrolyte gel. Il a donc été démontré que la préparation d'un gel par ajout d'un polymère à la solution électrolytique n'influence aucunement les propriétés électrochimiques d'un électrolyte liquide, à l'exception du milieu électrolytique contenant le couple redox D plus volumineux, tel que discuté plus loin. Il sera démontré dans le chapitre suivant que les propriétés électriques (conductivité) ne sont également pas modifiées par la présence du polymère. Le second élément qui a été démontré est que même si sous forme liquide l'électrolyte offre de meilleurs résultats dans un solvant possédant une constante diélectrique élevée et une faible viscosité, un sel fondu à température ambiante est beaucoup plus intéressant. Le fait qu'il ne peut s'évaporer le rend plus intéressant pour son étude en gel. Finalement, comme toute règle, il y a une exception, et dans ce cas-ci c'est le couple redox D. Rappelons que les substituants en positions 1 et 3 sont des isopropyles et que par conséquent, la forme réduite, et surtout la forme oxydée de ce système, ont un encombrement stérique important. En terme de potentiels de pics d'oxydation et de réduction, et de ΔE_p , ce système électrochimique possède le même comportement que les trois autres couples redox, c'est-à-dire que les résultats observés en gel sont similaires à ceux obtenus en milieu liquide. Toutefois, la différence réside dans les densités de courant anodiques et cathodiques, sauf pour les courants anodiques dans le mélange EC-DMC. Dans un gel électrolytique, celles-ci sont plus élevées que celles du liquide électrolytique correspondant. Il est donc possible de supposer que le réseau polymérique, ou la sorte de cage créée par le PVdF, force les ions à se déplacer d'une façon bien précise. Lorsque les molécules sont petites, comme la thiourée cyclique et le disulfure qui composent le système électrochimique A, cette mobilité « forcée » n'est pas très différente de celle observée en milieu liquide. Toutefois, pour le cas de plus grosses molécules, comme celles qui constituent le système redox D, le réseau polymérique favorise leur mobilité, ce qui se manifeste par des courants plus élevés que ceux observés

pour l'électrolyte liquide. Bref, pour ce couple redox, il est encore plus avantageux qu'il soit sous forme de gel.

3.2.2.2 Comparaison entre le PVdF et un co-polymère (PVdF-HFP)

Une dernière étude a été réalisée avec les gels. Le couple redox A semble le plus prometteur puisque, comme déjà mentionné, ses performances dans les deux solvants sont comparables, voire meilleures, à celles des autres couples redox, et ce, même si ce système est deux fois moins concentré. Ainsi, pour ce couple redox seulement, des gels électrolytiques à base de PVdF-HFP ont été préparés. En utilisant un co-polymère, comme le PVdF-HFP, nous espérons que les ramifications rendraient le gel plus résistant à la chaleur. En effet, il sera présenté plus loin que le gel électrolytique à base de PVdF devient liquide à hautes températures et donc le milieu électrolytique perd ses bonnes propriétés électrochimiques. Ainsi, les rapports Red :Ox optimaux pour le couple redox A dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M et EMITFSI ont été étudiés en y ajoutant du PVdF-HFP. Évidemment, le pourcentage optimal de co-polymère a tout d'abord été déterminé et il s'est avéré que 10 % de PVdF-HFP dans EC-DMC et 5 % dans EMITFSI sont les pourcentages en co-polymère idéaux afin d'obtenir des gels de bonnes textures et dont les performances électrochimiques sont intéressantes. La figure 3.21 compare les voltampérogrammes cycliques d'un gel électrolytique à base de PVdF avec ceux d'un autre gel qui est à base de PVdF-HFP, dans les deux solvants à l'étude. Le tableau 3.8 donne les paramètres électrochimiques qui s'y rapportent. Il est important de mentionner qu'un co-polymère dont la masse moléculaire est semblable à celle du PVdF a été préféré afin que la comparaison puisse être plus facile. En choisissant un co-polymère dont la masse moléculaire est très différente, les différences et les similitudes observées auraient pu être dues à cette différence dans les masses moléculaires.

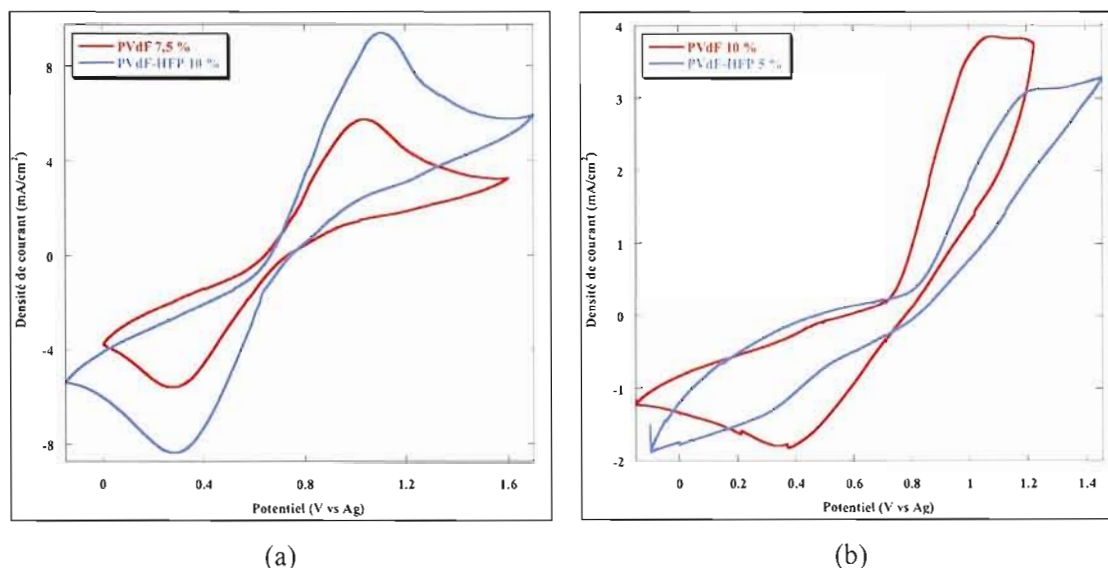


Figure 3.21 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) obtenus à une électrode de Pt pour les gels optimaux préparés avec du PVdF et du PVdF-HFP, et contenant le couple redox A dans (a) EC-DMC avec TBAP 0,3 M et (b) EMITFSI. Vitesse de balayage 50 mV/s.

Tableau 3.8

Paramètres électrochimiques (couple redox A) des voltampérogrammes cycliques présentés à la figure 3.21

Rapport Red : Ox	Contenu en PVdF	E_{pa} (V vs Ag)	E_{pc} (V vs Ag)	ΔE_p (mV)	E_{redox} (V vs Ag)	E_{redox} (V vs ENH)	J_{pa} (mA/cm ²)	J_{pc} (mA/cm ²)	J_{pa}/J_{pc}
EC-DMC avec TBAP 0,3 M									
(1,75 : 1)	7,5 % en PVdF	1,04	0,28	760	0,66	0,81	4,4	5,3	0,8
	10 % en PVdF-HFP	1,11	0,28	830	0,69	0,84	7,9	3,8	2,1
EMITFSI									
(2 : 1)	10 % en PVdF	1,08	0,34	740	0,71	0,65	3,2	Nd	Nd
	5 % en PVdF-HFP	1,21	~ 0,28	930	0,72	0,66	2,4	0,3	9,4

Débutons cette fois-ci l'analyse par les gels électrolytiques préparés dans le EMITFSI. Les performances électrochimiques sont moins bonnes pour le gel à base de PVdF-HFP. De plus, le voltampérogramme cyclique de ce dernier est moins bien défini. Il

semble donc que le polymère interfère avec le milieu électrolytique, quoiqu'au départ nous pensions que ce dernier n'interagirait pas avec le milieu. Mais cela est valable seulement pour les électrolytes préparés avec le EMITFSI. Il est difficile de tirer des conclusions suite à l'étude de gels électrolytiques à base de co-polymère pour les électrolytes obtenus avec EC-DMC et TBAP 0,3 M. Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour ces gels sont semblables pour les deux types de polymère. Dans le cas du gel électrolytique à base de PVdF-HFP, le courant anodique est plus élevé que celui du gel à base de PVdF, et c'est l'inverse pour le courant cathodique, si l'on considère la ligne de base lors des mesures des densités de courant. Notons que ces deux systèmes ne sont pas tout à fait pareils, ce qui rend leur comparaison plus difficile. En effet, contrairement aux gels à base de PVdF, ceux à base de PVdF-HFP n'ont pas besoin d'être chauffés à de très hautes températures. Un chauffage entre 30 et 40 °C est suffisant pour obtenir un gel de texture désirée. Donc, comparativement aux gels à base de PVdF, la composition du solvant n'est pas modifiée. Il est donc possible de supposer que, tout comme les systèmes préparés avec le EMITFSI, l'utilisation d'un co-polymère interfère avec le milieu électrolytique. En effet, en milieu liquide, les densités de courant de pics sont environ deux fois plus élevées (voir Tableau 3.7). La conclusion tirée de cette étude est que l'emploi d'un polymère constitué d'unités d'un même monomère est préférable, puisqu'il a été démontré qu'il n'interagit aucunement avec le milieu électrolytique et préserve ses bonnes performances; le solvant doit toutefois demeurer de même composition. À l'inverse, l'ajout d'un co-polymère à un milieu électrolytique modifie les performances électrochimiques de ce milieu, ce qui nous laisse croire qu'il réagit avec ce dernier. Un électrolyte polymère est donc probablement obtenu lorsqu'un gel est préparé avec un co-polymère comme le PVdF-HFP.

3.2.3 Électrode de travail : ITO-CoS versus platine

Comme présenté dans la section « Introduction », notre laboratoire a développé une électrode qui favorise, d'un point de vue catalytique, la réduction des disulfures. Rappelons que cette électrode est composée d'un verre ITO recouvert d'un mince film de CoS.^{18,19} Cette électrode a été développée pour être utilisée comme cathode dans une CPE ou une DSSC.

Lorsque le potentiel devient trop anodique, l'électrode ITO-CoS se dégrade. Si plusieurs cycles sont effectués lors d'une expérience en voltampérométrie cyclique, l'électrode se dégrade jusqu'à exposer totalement le verre conducteur (ITO). Par contre, elle est très stable lorsque le cyclage se fait à des potentiels cathodiques uniquement. Pour cette raison, les VCs ont été réalisés avec peu de cycles et le potentiel anodique a été limité à des valeurs bien en dessous des potentiels oxydants. Une comparaison entre les VCs obtenus avec une électrode de platine et une autre composée de ITO-CoS est présentée à la figure 3.22 pour les quatre couples redox. Les cas présentés font référence aux solutions électrolytiques préparées avec le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M pour les rapports Red :Ox optimaux. Afin de faciliter l'étude avec l'électrode ITO-CoS, une électrode avec un film relativement épais a été utilisée.¹⁹ Toutefois, lorsque mise en pile, une électrode ayant un film mince est préférée afin que celle-ci puisse laisser passer la lumière plus aisément.

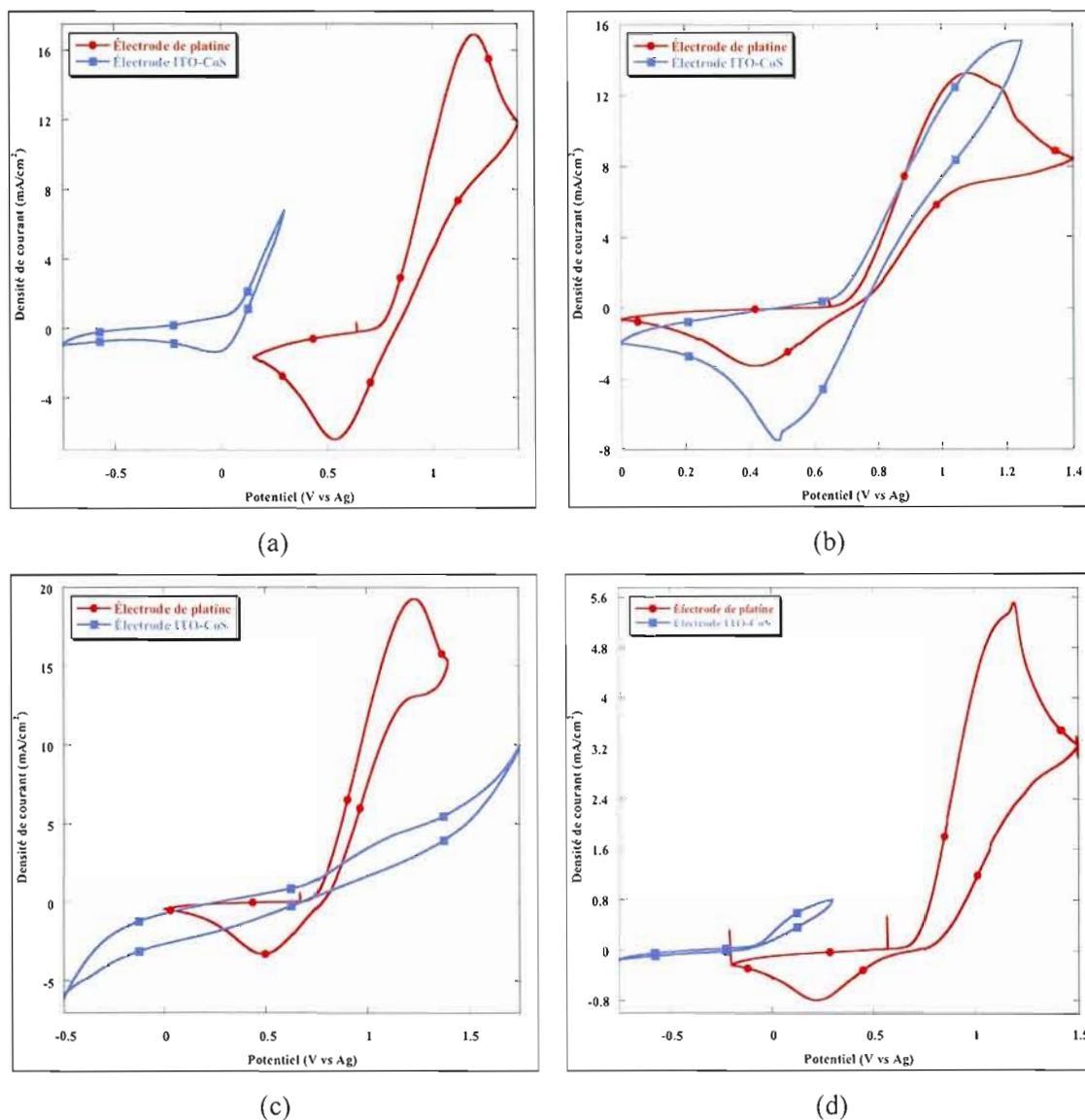


Figure 3.22 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) comparant les résultats obtenus lorsque l'électrode de travail est constituée de Pt ou de ITO-CoS pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D. Les rapports Red :Ox optimaux dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M ont été utilisés. Vitesse de balayage : 50 mV/s.

La figure 3.22 montre qu'aucune relation générale ne peut être déduite des résultats obtenus. Pour le couple redox A, l'électrode ITO-CoS réduit bel et bien le disulfure (courbe en bleu), mais les performances de cette électrode ne sont pas aussi bonnes que celles de

l'électrode de platine. En effet, l'électrode ITO-CoS réduit le disulfure à un potentiel plus négatif comparativement à ce qui est observé avec le platine. Dans le cas du couple redox B, l'électrode développée dans notre laboratoire est comparable à une électrode de platine. Pour les couples redox C et D, aucun pic de réduction n'a été observé, ce qui ne signifie toutefois pas que l'électrode ne catalyse pas la réduction du lien S-S. Dans le cas du couple redox D, si le pic avait été observé, le potentiel de réduction aurait par contre été plus négatif que celui observé avec l'électrode de platine. Il est à noter que les courants n'ont pas été discutés ici, puisqu'il est impossible de déterminer les courants réducteurs. En effet, leur ligne de base est inexistante dû au fait que le potentiel ne passe jamais par un potentiel de pic d'oxydation, sauf pour le couple redox C, mais dans ce cas, les densités de courant sont presque nulles. Bref, cette étude est peu concluante et aucune relation ne peut être tirée.

La même étude comparative a été réalisée pour les milieux électrolytiques optimaux préparés dans le EMITFSI. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.23. L'analyse des résultats obtenus pour les milieux électrolytiques préparés dans le EMITFSI est encore plus difficile. En effet, il semble que d'autres phénomènes ou réactions se produisent, comme le démontrent les deux autres pics cathodiques de la figure 3.23b. Pour le couple redox B présenté dans cette figure, l'électrode ITO-CoS donne de meilleurs résultats que l'électrode de platine. Les potentiels de pic de réduction sont semblables, mais les densités de courant sont beaucoup plus élevées lorsque l'électrode ITO-CoS est employée. Dans ce cas, l'électrode de platine montre une valeur de E_{p_c} plus positive, mais la densité de courant est très faible. Finalement, de bons résultats sont observés pour le couple redox D avec l'électrode ITO-CoS. En effet, tout comme pour le couple B, les potentiels de pic de réduction sont au même potentiel pour les deux électrodes. Cependant, les densités de courant sont plus élevées lorsque l'ITO-CoS est employée. En résumé, en général, la catalyse des disulfures par l'électrode ITO-CoS est facilitée lorsque le solvant du milieu électrolytique est EMITFSI.

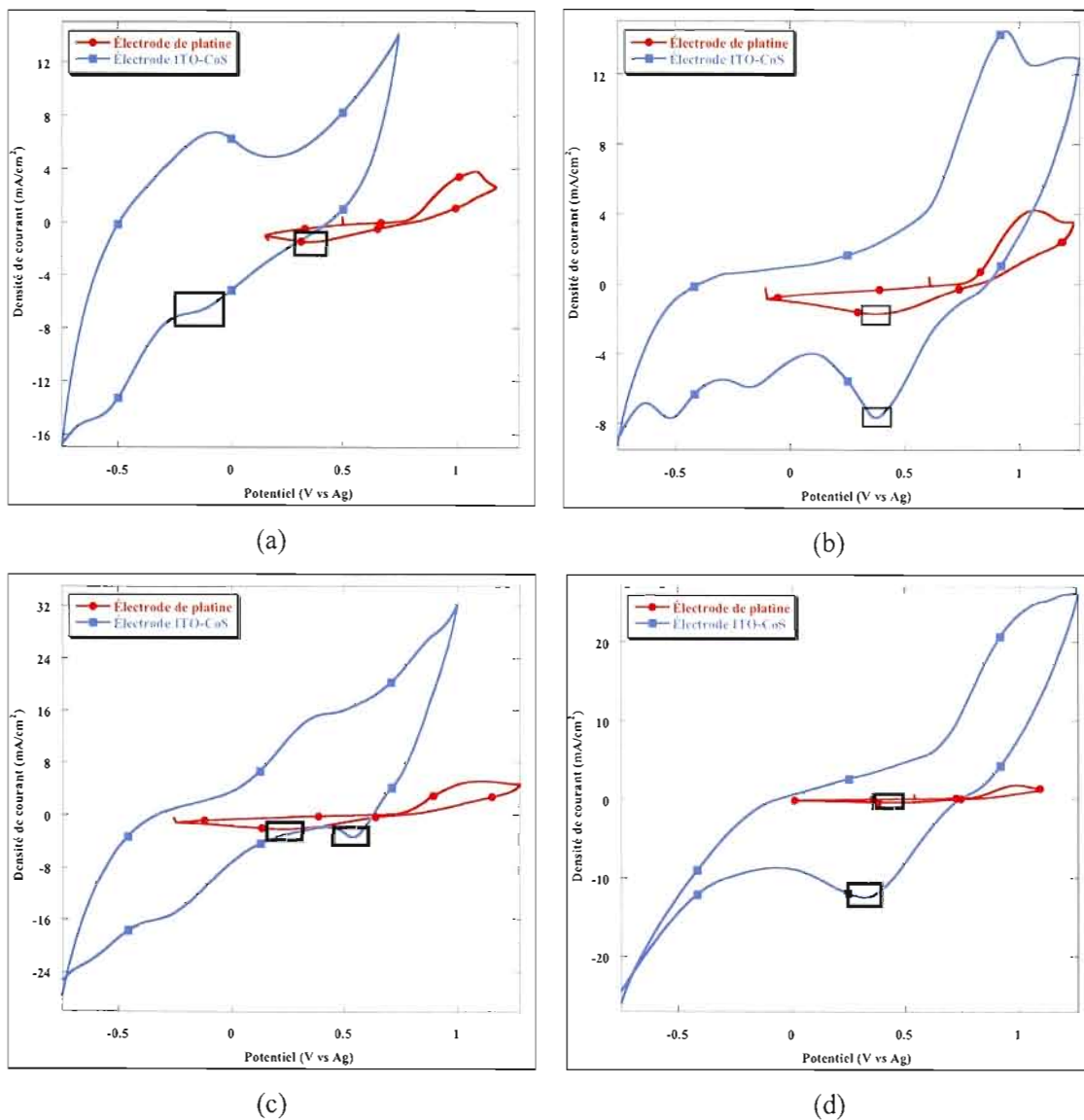


Figure 3.23 Voltampérogrammes cycliques (cycle 15) comparant les résultats obtenus lorsque l'électrode de travail est constituée de Pt ou de ITO-CoS pour (a) le couple redox A, (b) le couple redox B, (c) le couple redox C et (d) le couple redox D. Les rapports Red :Ox optimaux dans EMITFSI ont été utilisés. Vitesse de balayage : 50 mV/s.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES, RHÉOLOGIQUES ET OPTIQUES

4.1 Étude des liquides électrolytiques

4.1.1 Mesures de la conductivité ionique

Dans le cadre de ce projet, la conductivité ionique des liquides électrolytiques a été déterminée par spectroscopie d'impédance. Comme présenté dans les chapitres précédents, plusieurs milieux électrolytiques liquides différents (solvants et rapports Red :Ox différents) ont été étudiés. Par les mesures de conductivité, le but était d'étudier l'influence :

- (i) des substituants en positions 1 et 3 de la thiourée;
- (ii) d'un solvant visqueux par rapport à un solvant qui l'est moins;
- (iii) du rapport Red :Ox (plus de forme réduite versus la forme oxydée et vice-versa).

Il faut mentionner que lors du traitement thermique qui accompagne les mesures par spectroscopie d'impédance, un léger changement de couleur a été observé, c'est-à-dire que les solutions sont devenues légèrement plus foncées, tout particulièrement pour les solutions préparées dans le mélange EC-DMC. Ce changement de couleur a également été observé lorsque les formes réduites ou oxydées ont été étudiées seules dans ce même solvant. Il a donc été supposé que l'évaporation du diméthyle carbonate cause un changement dans la solvation du couple redox par un mélange de solvants majoritairement composé d'éthylène carbonate. Ceci se manifeste par un changement de couleur du système électrolytique, puisque de nouvelles interactions peuvent avoir lieu.

Comme prévu, il a été observé qu'il existe une relation entre la conductivité et la température. Deux comportements peuvent expliquer cette relation, soit le principe d'Arrhenius et celui de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Le principe d'Arrhenius explique généralement la dépendance de la température sur la conductivité de systèmes majoritairement cristallins. L'équation d'Arrhenius (équations 4.1 et 4.2) montre qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme népérien de la conductivité ($\ln \sigma$) et l'inverse de la température ($1/T$).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\frac{-E_a}{k T} \right] \quad [4.1]$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k T} \quad [4.2]$$

où σ_0 est une constante empirique (S/cm), E_a est l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique (J), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) et T est la température (K).⁷ La constante σ_0 dépend, entre autres, de la concentration en porteurs de charges. En portant en graphique $\ln \sigma$ en fonction de $1/T$, il est possible d'obtenir une droite dont la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation tandis que l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la constante σ_0 . Ainsi, si à partir de nos résultats une droite est obtenue, cela signifie que la relation d'Arrhenius décrit bien le ou les systèmes à l'étude. Si le système est majoritairement amorphe, c'est plutôt l'équation VTF qu'il faut considérer pour décrire la relation entre la conductivité et la température :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left[\frac{-E_a'}{k(T - T_0)} \right] \quad [4.3]$$

où A représente une constante empirique ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{1/2}$), E_a' est une pseudo-énergie d'activation (J) et T_0 est la température d'entropie de configuration nulle du système (K).⁵⁶ Les autres constantes possèdent leur signification habituelle. Il importe de mentionner que la constante A est proportionnelle à la concentration en porteurs de charges libres et que la pseudo-énergie d'activation est directement reliée à l'entropie de configuration de

l'électrolyte. Une droite peut être obtenue en portant en graphique $\ln \sigma T^{1/2}$ en fonction de $1/(T-T_0)$. La pente de cette droite permet de déterminer la pseudo-énergie d'activation tandis que l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir le paramètre A. Ainsi, en évaluant T_0 , A et E_a peuvent être déduits. La température d'entropie de configuration nulle est évaluée à l'aide de l'approximation suivante :

$$T_0 = \frac{2}{3} T_f - 50 \text{ K} \quad [4.4]$$

où T_f est la température de fusion du solvant en K.⁵⁷ Il est donc évident que les liquides électrolytiques préparés dans le mélange de solvants EC-DMC ne peuvent être étudiés par cette relation, car il est très difficile de déterminer la température de fusion d'un mélange de solvants. Toutefois, cela ne signifie pas que ces systèmes ne respectent pas la relation VTF.

Rappelons que la résistance de l'électrolyte (R_e) est obtenue par l'intersection des courbes d'impédance à hautes fréquences avec l'axe des impédances réelles (Z') et qu'à partir de cette valeur et de la relation suivante, la conductivité ionique des milieux électrolytiques a été déterminée.

$$\sigma = \frac{k'}{R_e} \quad [4.5]$$

où k' est la constante de la cellule de conductivité (cm^{-1}). Tel que prévu, il a été observé que lorsque la température augmente, la valeur de la résistance mesurée diminue, ce qui implique que la conductivité est améliorée. La figure 4.1 présente un exemple de diagramme de Nyquist obtenu pour l'un des milieux électrolytiques étudiés à différentes températures (couple redox B, Red:Ox = 1:1, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M). Il est utile de mentionner que la grande majorité des milieux électrolytiques liquides présentent des diagrammes ayant la même allure. Le tableau 4.1 donne les valeurs de conductivité ionique obtenues à 20 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C pour tous les systèmes électrolytiques liquides étudiés.

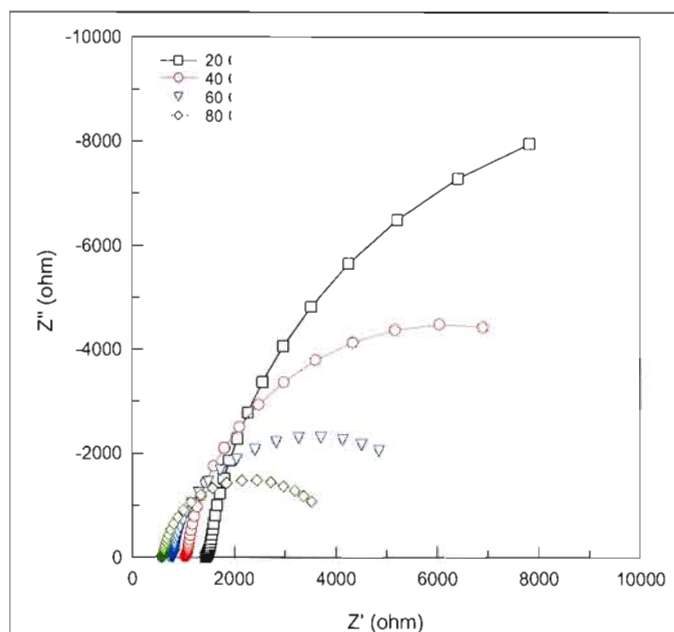


Figure 4.1 Diagramme de Nyquist du système 1,3-diéthylimidazolidine-2-thione/disulfure (couple redox B) dans un rapport Red :Ox 1 :1, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, à des températures de 20, 40, 60 et 80 °C.

Tableau 4.1

Conductivités ioniques des différents milieux électrolytiques liquides déterminées à quatre températures*

Solvant	Rapport Red :Ox	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Couple redox A					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:1	7,0	9,4	12,1	14,3
	1:2	8,2	11,5	14,8	18,8
	2:1	7,5	10,4	13,4	0,3
	1,75:1	7,7	10,6	13,8	4,3
	1:0	6,7	9,2	11,7	0,9
	0:1	8,0	11,1	14,4	18,3
EMITFSI	1:1	6,7	12,3	19,9	28,4
	1:2	6,4	12,5	20,5	30,0
	2:1	6,73	12,4	20,1	28,7
	1:0	7,4	13,5	21,5	30,3
	0:1	6,8	12,5	20,1	28,7
Couple redox B					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:1	6,6	8,8	11,3	14,3
	1:2	7,0	9,5	12,6	15,9
	2:1	6,3	8,4	10,8	13,4
	1:0	5,5	7,2	9,3	12,0
	0:1	8,9	12,3	16,7	21,8
EMITFSI	1:1	6,3	11,6	19,0	27,2
	1:2	6,0	11,1	18,3	26,4
	2:1	6,8	12,6	20,3	29,2
	1:0	7,5	13,5	21,4	30,2
	0:1	6,3	11,6	19,0	27,6
Couple redox C					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:1	6,3	8,4	10,8	Nd
	1:2	6,8	9,3	12,0	Nd
	2:1	6,1	8,2	10,6	Nd
	1:0	5,7	7,7	9,7	12,5
	0:1	6,4	8,5	10,9	13,8
EMITFSI	1:1	5,6	10,5	17,3	25,2
	1:2	5,7	10,8	17,0	23,3
	2:1	6,5	12,1	19,2	27,4
	1:0	7,4	13,2	21,1	29,8
	0:1	6,2	11,5	18,3	26,6
Couple redox D					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:1	7,4	10,0	12,8	16,9
	1:2	8,5	11,6	15,0	1,8
	2:1	7,1	9,6	12,4	15,7
	1:0	5,7	7,7	9,8	Nd
	0:1	7,4	10,0	12,8	2,0
EMITFSI	1:1	5,8	10,9	18,0	26,2
	1:2	5,6	10,6	17,5	25,2
	2:1	5,9	11,0	18,1	26,2
	1:0	6,9	12,8	20,4	29,0
	0:1	5,0	9,7	16,2	24,0
Blancs	EC-DMC avec TBAP 0,3 M	5,8	7,7	9,6	12,0
	EMITFSI	6,4	12,5	20,3	28,7

* Toutes les valeurs de conductivité sont données en mS/cm et Représente les rapports Red :Ox optimaux.

En observant les valeurs de conductivité présentées dans le tableau 4.1, quelques éléments ressortent. Ainsi, on constate que la conductivité à température ambiante (environ 20 °C) des solutions électrolytiques préparées dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M est presque toujours plus élevée que celle des solutions préparées dans EMITFSI pour un même rapport Red :Ox. En fait, seul le rapport 1 :0 (forme réduite uniquement) présente une valeur de conductivité plus élevée pour les couples redox dissous dans EMITFSI. L'absence d'espèces oxydées chargées peut expliquer cette observation, considérant que le nombre de porteurs de charges est beaucoup plus élevé dans le liquide ionique et que la viscosité du solvant est beaucoup plus affectée (augmentée) dans le cas du mélange EC-DMC contenant du TBAP 0,3 M. Les valeurs du tableau 4.1 sont en accord avec ce qui a été observé par voltampérométrie cyclique. En effet, les solutions préparées dans EC-DMC présentent des densités de courant beaucoup plus élevées que celles des solutions préparées à partir du EMITFSI, ainsi que des valeurs de ΔE_p plus faibles sauf en présence du couple redox D (voir par exemple le tableau 3.3). Une des raisons qui peut expliquer la conductivité plus élevée des solutions à base de EC-DMC à 20 °C est le fait que ce mélange de solvants en présence de TBAP 0,3 M est moins visqueux que le liquide ionique EMITFSI (voir section 3.2.1). Le tableau 4.1 montre qu'à température plus élevée, ce sont plutôt les solutions électrolytiques à base de EMITFSI qui sont les plus conductrices. D'ailleurs, à 80 °C, température pouvant être atteinte lors du fonctionnement d'une pile solaire, la conductivité des solutions de EMITFSI est souvent environ deux fois plus élevée que celle des solutions à base de EC-DMC. Deux éléments expliquent cela. Tout d'abord, lorsque les solutions préparées à partir de EC-DMC sont chauffées, le DMC s'évapore, ce qui augmente la viscosité du milieu qui se traduit par une hausse de la conductivité moins importante, parfois même par une forte diminution de la conductivité, que celle observée pour les solutions à base de EMITFSI. Mentionnons qu'en chauffant un liquide ionique du type EMITFSI, cela diminue grandement sa viscosité, causant une augmentation importante de la conductivité. En effet, les molécules (ou ions) rencontrent moins de résistance dans une solution moins visqueuse, ce qui se traduit par une meilleure mobilité. Sachant donc qu'en augmentant la température, de meilleurs résultats sont obtenus, il aurait été intéressant pour les milieux électrolytiques à base de EMITFSI, de réaliser des voltampérogrammes cycliques à plus haute température, afin de vérifier si les courants observés sont plus élevés et les valeurs de ΔE_p plus petites.

La charge 2+ caractéristique des disulfures (formes oxydées), accompagnée de deux charges négatives associées aux ions TFSI⁻, a également une influence sur la conductivité des solutions électrolytiques préparées avec EC-DMC, TBAP 0,3 M. Ainsi, les rapports Red :Ox 1 :2 dans ce solvant présentent une meilleure conductivité que les rapports 1 :1 et 2 :1 (voir tableau 4.1). C'est probablement la bonne dissociation des molécules par ce solvant, qui possède une constante diélectrique élevée, ainsi que sa faible viscosité favorisant la mobilité des molécules aussi volumineuses que les disulfures, qui expliquent un tel résultat. Par contre, la présence de cette charge influence négativement la conductivité des solutions préparées dans EMITFSI. En fait, le rapport Red :Ox 2 :1 dans EMITFSI possède une meilleure conductivité que les rapports 1 :1 et 1 :2. Nous avons supposé que la viscosité élevée du sel fondu à température ambiante influence à la baisse la mobilité d'une grosse molécule, comme celle des disulfures étudiés. Des valeurs de conductivité plus élevées ont été observées pour les rapports 1 :0 dans EMITFSI comparativement au rapport 0 :1 ; c'est l'inverse pour les rapports 1 :0 et 0 :1 dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Les mêmes raisons que celles énoncées ci-dessus pour les rapports 1 :2 et 2 :1 s'appliquent également dans ce cas-ci. Enfin, l'influence des substituants en positions 1 et 3 des formes réduites et oxydées est très limitée. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ce travail, la conductivité d'un milieu électrolytique donné est majoritairement due à la conductivité du solvant (EC-DMC avec TBAP 0,3 M ou EMITFSI). D'ailleurs, il est facilement observé dans le tableau 4.1 que l'ajout de la forme réduite et de la forme oxydée cause, pour certains milieux électrolytiques, une diminution de la conductivité (la conductivité du solvant est plus grande que celle des milieux électrolytiques), notamment dans les systèmes à base de EMITFSI. Cela est en accord avec la théorie présentée au chapitre II stipulant que la dissolution d'une molécule dans un solvant augmente la viscosité de ce dernier. La mobilité des ions est alors amoindrie, ce qui conduit à une augmentation de la résistance du milieu (R_e) et donc à la diminution de la conductivité.

Tous les systèmes électrolytiques liquides peuvent être décrits par la relation d'Arrhenius. En effet, tous les graphiques de $\ln \sigma$ en fonction de $1/T$ présentent une droite dont le coefficient de corrélation (R^2) est compris entre 0,99 et 1,00.

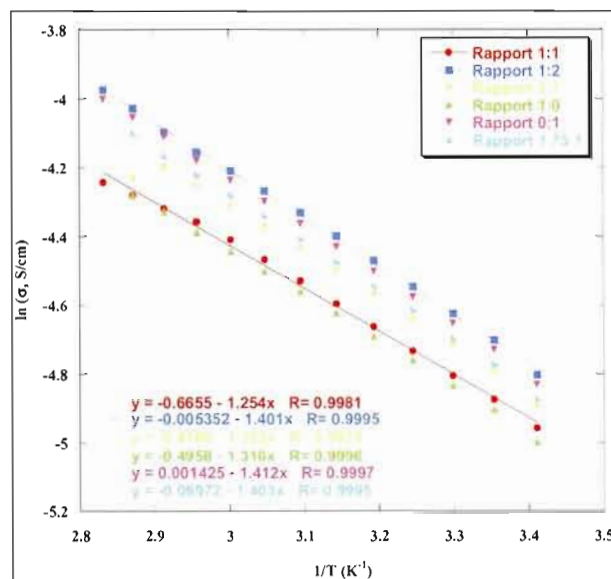


Figure 4.2 Représentation d'Arrhenius pour le système 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione/disulfure (couple redox A) dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, pour différents rapports Red :Ox.

Les exemples impliquant les rapports Red :Ox 1 :1, 1 :2, 2 :1, 1 :0, 0 :1 et 1,75 :1 du couple A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M sont présentés à la figure 4.2. Le tableau 4.2 donne les énergies d'activation apparentes du mécanisme de conduction ainsi que les valeurs de la constante σ_0 déterminées à partir des équations de droites du graphique d'Arrhenius. Il est possible d'affirmer que peu importe la nature des substituants en positions 1 et 3 des formes réduites et oxydées, le mécanisme de conduction est le même, puisque les valeurs d'énergie d'activation apparente sont semblables pour un solvant donné. Pour les solutions électrolytiques préparées dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M, cette énergie se situe autour de 0,11-0,12 eV, tandis qu'elle est d'environ 0,20-0,22 eV pour les solutions à base de EMITFSI. Ceci indique que le mécanisme de conduction dans le mélange de solvants est plus facile que celui dans EMITFSI. La différence significative dans la viscosité des solvants, ainsi que la façon dont les molécules du couple redox sont solvatées par ces solvants, peuvent expliquer cette différence entre les énergies d'activation. Quant aux valeurs de la constante σ_0 des solutions préparées dans le EMITFSI, elles sont nettement plus élevées que celles des solutions électrolytiques à base de EC-DMC. Comme cette constante empirique est liée à la concentration en porteurs de charges, il est alors possible de

supposer que cette concentration est beaucoup plus importante dans le cas des solutions préparées dans EMITFSI. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour ces solutions, le solvant contribue énormément au nombre de porteurs de charges, puisqu'il est constitué du cation EMI^+ et de l'anion TFSI fortement dissociés. Dans le cas des solutions préparées dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, les cations tétra-*n*-butylammonium et les anions perchlorate sont beaucoup moins dissociés. En général, pour un solvant donné, les valeurs de σ_0 sont plus élevées pour le rapport Red :Ox 1 :2, et parfois le rapport 0 :1, qui correspondent aux conditions d'excès de la forme oxydée dichargée.

Tableau 4.2

Énergies d'activation de conductivité et constantes σ_0 pour les milieux électrolytiques liquides*§

	1 :1	1 :2	2 :1	1 :0	0 :1	1,75 :1
Couple redox A						
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	0,11 (0,51)	0,12 (0,99)	0,11 (0,66)	0,11 (0,61)	0,12 (1,00)	0,12 (0,93)
EMITFSI	0,21 (32,37)	0,23 (58,98)	0,21 (33,76)	0,21 (28,40)	0,21 (31,67)	—
Couple redox B						
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	0,11 (0,62)	0,12 (0,89)	0,11 (0,56)	0,11 (0,50)	0,13 (1,78)	—
EMITFSI	0,22 (35,07)	0,23 (51,66)	0,22 (37,64)	0,21 (27,86)	0,22 (36,31)	—
Couple redox C						
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	0,11 (0,57)	0,12 (0,76)	0,11 (0,57)	0,11 (0,49)	0,11 (0,52)	—
EMITFSI	0,22 (31,63)	0,20 (18,16)	0,21 (23,67)	0,20 (23,88)	0,21 (26,72)	—
Couple redox D						
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	0,12 (0,77)	0,12 (0,96)	0,12 (0,96)	0,11 (0,47)	0,11 (0,63)	—
EMITFSI	0,22 (34,79)	0,22 (33,49)	0,22 (34,79)	0,20 (24,64)	0,24 (69,63)	—

* Toutes les valeurs des énergies d'activation de conductivité sont données en eV.

§ Les valeurs entre parenthèses correspondent à σ_0 et sont données en S/cm.

Représente les rapports Red :Ox optimaux pour chaque couple redox dans chaque solvant.

La figure 4.3 montre que les systèmes électrolytiques dans EMITFSI peuvent également être décrits par la relation VTF. Cette figure donne l'exemple du couple redox A pour différents rapports Red :Ox. Une température de fusion de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, donc 258 K, a été utilisée pour déterminer T_0 , puisque les différents ouvrages littéraires présentent des T_f allant de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁵⁸ À partir de cette valeur, T_0 a été évaluée à 122 K à l'aide de l'équation 4.4. Pour tous les systèmes étudiés dans EMITFSI, une droite ($R^2 > 0,999\%$) a été obtenue lorsque $\ln \sigma T^{1/2}$ a été porté en graphique en fonction de $1/(T-T_0)$. À partir de ces droites, les valeurs de E_a' et de la constante A ont été déterminées (Tableau 4.3).

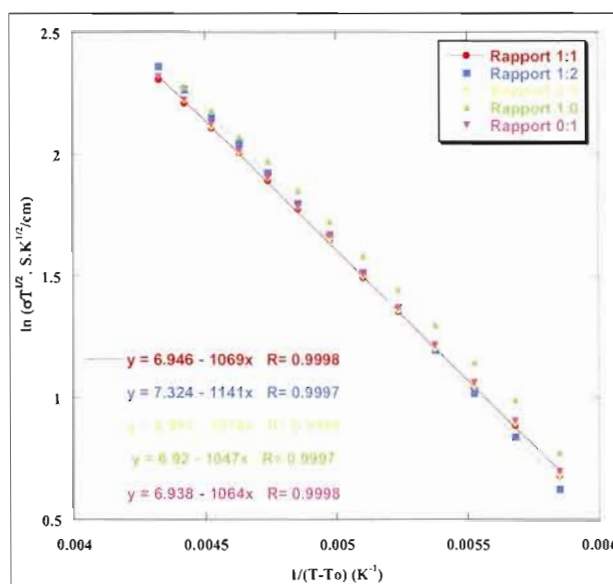


Figure 4.3 Linéarisation des courbes de conductivité suivant la relation de Vogel-Tamman-Fulcher pour le système 1,3-diméthylimidazolidine-2-thione/disulfure (couple redox A) dans EMITFSI, pour différents rapports Red :Ox.

Tableau 4.3
Pseudo-énergies d'activation et constantes A pour les milieux électrolytiques à base de EMITFSI*[§]

	1 : 1	1 : 2	2 : 1	1 : 0	0 : 1
Couple redox A	0,09 (1038,4)	0,10 (1516,0)	0,09 (1086,4)	0,09 (1012,3)	0,09 (1030,2)
Couple redox B	0,09 (43,71)	0,10 (53,79)	0,09 (47,06)	0,08 (39,96)	0,09 (44,63)
Couple redox C	0,05 (2,83)	0,05 (2,80)	0,05 (3,50)	0,05 (2,54)	0,05 (2,76)
Couple redox D	0,05 (3,73)	0,05 (3,54)	0,05 (2,30)	0,05 (4,43)	0,05 (3,13)

* Toutes les valeurs des pseudo-énergies d'activation sont données en eV.

§ Les valeurs entre parenthèses correspondent à A et sont données en $S.K^{1/2}/cm$

Contrairement aux énergies d'activation obtenues par la relation d'Arrhenius, les pseudo-énergies d'activation déterminées par la relation de Vogel-Tamman-Fulcher sont fonction des substituants en positions 1 et 3. Lorsque les systèmes étudiés possèdent des substituants petits, comme CH_3 ou CH_2CH_3 , l'énergie d'activation est environ deux fois plus grande que celle des systèmes ayant des substituants un peu plus volumineux, comme $CH(CH_3)_2$. Une asymétrie dans la molécule (couple redox C) cause également une diminution de l'énergie d'activation et par conséquent, son énergie d'activation est de l'ordre de celle observée pour le couple D. Il a déjà été fait mention que plus les substituants en positions 1 et 3 sont petits, plus grande devrait être la mobilité de la molécule ou de l'ion. Cela devrait donc se manifester par une énergie d'activation moins importante comparativement aux systèmes contenant les couples redox C et D, ce qui n'est pas observé. Au contraire, des valeurs de E_a plus élevées ont été calculées. Pour ce qui est du paramètre A, le rapport Red :Ox 1 : 2 possède une valeur plus élevée que celle des rapports 1 : 1 et 2 : 1, notamment pour les couples redox symétriques et moins volumineux (A et B). Il en est de même pour le rapport 0 : 1, comparativement au rapport 1 : 0, sauf pour le couple D plus volumineux. Il est intéressant de noter que la même observation a été faite pour les systèmes à base de EMITFSI analysés par la théorie d'Arrhenius (voir tableau 4.2). Pour les rapports

1 :2 et 0 :1, la forme oxydée dichargée est majoritaire par rapport à celle de la forme réduite neutre, ce qui influence à la hausse le paramètre A qui est proportionnel à la concentration en porteurs de charges. Le fait que le couple redox A présente des valeurs du paramètre A très élevées par rapport à celles des autres couples peut s'expliquer par le fait que les concentrations des différents rapports Red :Ox valent la moitié de celles des autres couples (un volume de EMITFSI, fortement dissocié, deux fois plus grand a été employé). Quant à la comparaison des autres couples redox entre eux, les valeurs plus élevées de la constante A pour le couple B suggèrent que la concentration en porteurs de charges est plus élevée dans ce cas. Cela pourrait être attribué à une association ionique moins importante du disulfure dichargé et des anions TFSI⁻ pour ce couple symétrique moins volumineux.

4.1.2 Mesures de la viscosité et des coefficients de diffusion

La viscosité n'a pas été mesurée pour tous les systèmes liquides; seuls les systèmes optimaux ont été étudiés. Le tableau 4.4 présente les valeurs de viscosité obtenues pour les milieux électrolytiques optimaux dans EC – DMC avec TBAP 0,3 M et EMITFSI. La première chose qu'il faut noter, c'est que pour tous les milieux électrolytiques préparés dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, les mesures s'arrêtent à 55 °C comparativement aux solutions à base de EMITFSI où les mesures ont pu être prises jusqu'à 80 °C, comme celles de la conductivité. Ceci s'explique encore une fois par l'évaporation du DMC lors du traitement thermique.

Tableau 4.4

Viscosités des milieux électrolytiques liquides optimaux déterminées à quatre températures*

Solvant	Rapport Red :Ox	25 °C	40 °C	55 °C	80 °C
Couple redox A					
EC-DMC, TBAP 0,3 M	1,75:1	1,6	1,4	1,2	—
EMITFSI	2:1	37,1	21,3	14,0	7,7
Couple redox B					
EC-DMC, TBAP 0,3 M	1:2	1,9	1,6	1,4	—
EMITFSI	2:1	38,9	23,8	16,6	7,96
Couple redox C					
EC-DMC, TBAP 0,3 M	1:1	1,7	1,4	1,3	—
EMITFSI	1:2	40,3	20,2	14,5	7,8
Couple redox D					
EC-DMC, TBAP 0,3 M	1:1	1,6	1,5	1,4	—
EMITFSI	1:2	68,5	40,7	23,0	11,7
Blancs	EC-DMC, TBAP 0,3 M	1,4	1,3	1,4	—
	EMITFSI	33,1	22,7	14,8	9,8

* Toutes les valeurs de viscosité sont données en cP.

Pour tous les cas, le tableau 4.4 montre une diminution de la viscosité lorsque la température augmente. Toutefois, à partir de 55 °C exclusivement, la viscosité réaugmente avec la température pour les systèmes à base de EC-DMC, puisqu'en s'évaporant, une plus grande quantité de EC par rapport à DMC est présente dans le milieu (résultats non présentés). Il est bon de mentionner que EC est plus visqueux que DMC du simple fait qu'il est solide à température ambiante. Le tableau 4.1 montre que l'augmentation des valeurs de conductivité avec la température est beaucoup plus importante pour les milieux électrolytiques à base de EMITFSI ; ceci avait été associé à un abaissement notable de la viscosité du liquide ionique lorsque la température augmente. Le tableau 4.4 démontre clairement cette hypothèse. Par contre, la viscosité de ces milieux est toujours beaucoup plus élevée que celle des solutions à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Il est également

possible de noter que la proportion de la forme réduite par rapport à la forme oxydée, ainsi que la grosseur du substituant en positions 1 et 3, n'influencent pas la valeur de la viscosité. Bref, pour un solvant et une température donnés, les valeurs de viscosité de presque tous les couples redox sont semblables. La seule exception concerne le couple D dans EMITFSI qui présente des valeurs de viscosité beaucoup plus grandes, ce qui peut être attribué à la grosseur accrue des molécules dissoutes.

Le coefficient de diffusion des espèces réduites et oxydées (D_R et D_O , respectivement) a été déterminé à partir des valeurs de courants obtenues par voltampérométrie cyclique. À partir des valeurs de la viscosité, nous aurions pu déterminer les coefficients de diffusion à l'aide de la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k T}{6 \pi a \eta} \quad [4.6]$$

où a représente le rayon de la particule (ion ou molécule neutre). Toutefois, deux raisons font que cette relation ne peut pas être utilisée dans le cadre de ce projet. Tout d'abord, le paramètre a associé aux espèces réduites (thiourées neutres) et oxydées (disulfures dichargés accompagnés de deux ions TFSI⁻, donc deux paramètres a à considérer) est inconnu puisque le système thiourée cyclique/disulfure n'a pas encore été très étudié. De plus, dans les systèmes étudiés, plusieurs espèces sont présentes et contribuent donc aux valeurs de viscosité mesurées. Ainsi, dans les cas où le solvant est EMITFSI, ces valeurs tiendraient compte des espèces EMI⁺ et TFSI⁻ en plus des espèces redox. Dans les autres cas, les ions tétra-*n*-butylammonium et perchlorate contribueraient aux valeurs de viscosité mesurées.

Les coefficients de diffusion déterminés par voltampérométrie cyclique ont été obtenus pour la forme réduite et la forme oxydée. Le tableau 4.5 présente les valeurs obtenues à 22 °C pour la majorité des systèmes étudiés dans ce projet. Les valeurs présentées dans ce tableau ont été déterminées à partir de la pente du graphique du courant de pic anodique ou cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Il a été présenté, dans le chapitre II, que pour un système quasi-réversible comme déterminé par les

résultats de l'analyse par voltampérométrie cyclique des systèmes à l'étude, le coefficient de diffusion peut être évalué à l'aide d'une relation (I à un potentiel donné est proportionnel à $v^{1/2}$) qui ressemble à celle de Randles-Sevcik (voir tableau 2.3). Or, cette relation inclue une fonction de courant qui n'a pu être évaluée par les techniques mises à notre disposition, ce qui nous oblige à approximer les valeurs des coefficients de diffusion à l'aide de l'équation de Randles-Sevcik, même si cette relation s'applique à un système réversible. Or, c'est la tendance qui nous intéresse plutôt que les valeurs absolues. En analysant les résultats présentés dans le tableau 4.5, il est possible de noter que les coefficients de diffusion ont été rarement déterminés pour les rapports Red :Ox 1 :0 et 0 :1. Ceci est dû au fait qu'il a été impossible de déterminer la ligne de base des courants anodiques et cathodiques sur les VCs, ce qui a empêché leur détermination.

Tableau 4.5

Coefficients de diffusion des espèces réduites (D_R) et oxydées (D_O) des milieux électrolytiques liquides étudiés à 22 °C*

		1 : 1	1 : 2	2 : 1	1 : 0	0 : 1
Couple redox A						
EC-DMC, TBAP 0,3 M	D_R	$2,6 \times 10^{-8}$	$3,8 \times 10^{-9}$	$6,5 \times 10^{-8}$	$9,5 \times 10^{-8}$	—
	D_O	$4,8 \times 10^{-8}$	Pas de diffusion	$1,2 \times 10^{-6}$	—	nd
EMITFSI	D_R	$7,0 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-9}$	$1,52 \times 10^{-8}$	nd	—
	D_O	Pas de diffusion	$1,7 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-8}$	—	nd
Couple redox B						
EC-DMC, TBAP 0,3 M	D_R	$6,0 \times 10^{-8}$	$9,9 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$	nd	—
	D_O	$5,7 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	—	
EMITFSI	D_R	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-9}$	nd	—
	D_O	$2,6 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-9}$	$7,3 \times 10^{-8}$	—	nd
Couple redox C						
EC-DMC, TBAP 0,3 M	D_R	$7,8 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-9}$	—
	D_O	$1,3 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-6}$	—	nd
EMITFSI	D_R	$8,0 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-9}$	nd	—
	D_O	$2,4 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-7}$	—	nd
Couple redox D						
EC-DMC, TBAP 0,3 M	D_R	$1,2 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-8}$	nd	—
	D_O	$9,5 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-7}$	—	nd
EMITFSI	D_R	$3,0 \times 10^{-9}$	$8,1 \times 10^{-10}$	$7,3 \times 10^{-9}$	nd	—
	D_O	$3,0 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$5,3 \times 10^{-9}$	—	$2,5 \times 10^{-8}$

* Toutes les valeurs de coefficients de diffusion sont données en cm^2/s .

Représente les rapports Red :Ox optimaux pour chaque couple redox dans chaque solvant.

Le tableau 4.5 montre que les coefficients de diffusion obtenus pour les milieux électrolytiques ayant pour solvant EMITFSI sont inférieurs à ceux obtenus pour les milieux à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Cette constatation est directement liée aux mesures de

viscosité présentées précédemment (Tableau 4.4). Il semble que la diffusion se fait moins bien dans un solvant plus visqueux comme le EMITFSI, ce qui se traduit par des coefficients de l'ordre du 10^{-7} - 10^{-10} cm²/s plutôt que 10^{-6} - 10^{-9} cm²/s comme observé pour les systèmes à base de EC-DMC. Finalement, il a été observé que de façon générale, D_R est plus petit que D_O et ceci peut être attribué au fait que les disulfures, malgré le fait qu'ils sont plus volumineux que les thiourées, sont dichargés ce qui n'est pas le cas des thiourées. La présence de cette charge sur l'espèce oxydée favorise sa diffusion. Également, les coefficients de diffusion de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée du couple D sont généralement plus petits, ceci étant associé au fait que les espèces redox de ce couple sont très volumineuses.

4.2 Études des gels électrolytiques

4.2.1 Mesures de la conductivité ionique

Les mesures de conductivité des gels électrolytiques ont été réalisées sur les compositions contenant les rapports Red :Ox liquides optimaux. Rappelons que tous les couples redox ont été mis en gel avec du PVdF et que seul le couple redox A a été étudié en plus avec un co-polymère, le PVdF-HFP. Le tableau 4.6 présente les résultats obtenus pour les différents gels étudiés à 25 °C, 40 °C et 60 °C. À plus haute température, le gel devient liquide et il n'est plus possible de déterminer la résistance du milieu électrolytique dans la cellule dédiée à cette fin. Ce liquide extrêmement visqueux crée alors un court circuit qui s'observe aisément sur les diagrammes d'impédance (Figure 4.4). Ceci n'est pas idéal, puisque la température à l'intérieur d'une CPE est supérieure à 60 °C. C'est pour cela que le couple redox A a également été étudié avec du PVdF-HFP. En utilisant un co-polymère, nous espérons que la présence de ramifications sur la chaîne polymérique rendrait le gel plus résistant au chauffage.

Tableau 4.6

Conductivités ioniques des gels électrolytiques à base des liquides optimaux déterminés à trois températures*§

Solvant	Rapport Red :Ox	Contenu en PVdF ou PVdF-HFP	25 °C	40 °C	60 °C
Couple redox A					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1,75 :1	7,5 %	1,8 (0,8)	0,9	2,5
EMITFSI	2 :1	10 %	4,7 (n.d.)	4,8	1,9
Couple redox A avec PVdF-HFP					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1,75 :1	10 %	5,6 (0,1)	0,1	0,1
EMITFSI	2 :1	5 %	0,1 (4,2)	2,5	nd
Couple redox B					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1 :2	7,5 %	6,3 (4,7)	0,2	0,2
EMITFSI	2 :1	5 %	6,0 (5,6)	nd	nd
Couple redox C					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1 :1	7,5 %	5,4 (2,7)	7,7	6,7
EMITFSI	1 :2	7,5 %	0,0 (0,0)	1,8	2,5
Couple redox D					
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1 :1	7,5 %	1,6 (1,8)	7,5	6,2
EMITFSI	1 :2	12,5 %	4,7 (nd)	6,3	1,3

* Toutes les valeurs de conductivité sont données en **mS/cm**.

§ Les valeurs entre parenthèses correspondent à σ après refroidissement des gels, données en **mS/cm**.

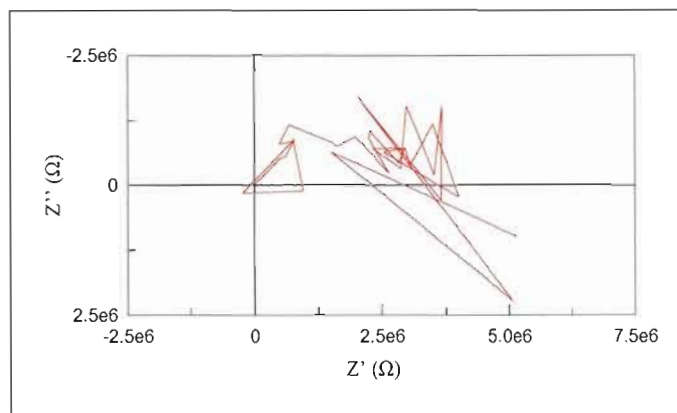


Figure 4.4 Courbe d'impédance observée pour un gel électrolytique chauffé à une température supérieure à 60 °C.

Le tableau 4.6 montre que, contrairement aux milieux électrolytiques liquides, la conductivité n'augmente pas lorsque la température augmente. Ce sont plutôt des valeurs aléatoires qui sont observées, sans aucune tendance réelle. Donc, autant le réseau polymérique présentait un certain avantage envers les propriétés électrochimiques, autant cette sorte de cage nuit à l'obtention de bons résultats électriques. Évidemment, ni l'influence des substituants en positions 1 et 3, ni l'influence du solvant ne peut être déduite des valeurs de conductivité obtenues. De plus, un autre élément a été vérifié. Après le traitement thermique nécessaire à l'analyse par spectroscopie d'impédance, les gels électrolytiques ont été refroidis pendant toute une nuit et la résistance des milieux a été reprise ; ces données sont rapportées entre parenthèses dans le tableau 4.6. Les valeurs obtenues sont intéressantes, puisqu'elles sont similaires ou au pire du même ordre de grandeur que les conductivités mesurées avant le chauffage des gels. Il est donc possible de supposer que le réseau polymérique se reforme et met de l'avant les bonnes propriétés électrochimiques, électriques et rhéologiques de l'électrolyte liquide. Bref, la cage dans laquelle évoluent le solvant et l'électrolyte reprend forme. La faible différence observée entre les valeurs avant et après chauffage pourrait être due à quelques petits défauts dans le réseau polymérique qui peuvent survenir lors du refroidissement ou à l'évaporation d'une partie du solvant dans le cas des solutions à base de EC-DMC. Cette similarité n'est toutefois pas observée lorsque le polymère est remplacé par un co-polymère. Déjà au chapitre III, il a été démontré que les résultats électrochimiques obtenus pour ces gels sont moins bons que

ceux obtenus pour les gels préparés avec du PVdF. Ceci se manifeste également sur les mesures de conductivité. Ainsi, après avoir laissé refroidir le gel de PVdF-HFP contenant l'électrolyte toute une nuit, la conductivité a été améliorée dans EMITFSI, mais c'est l'inverse qui a été observé dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Ceci laisse donc croire que le réseau polymérique ne se reforme pas comme il était au départ. Dans le cas des gels préparés dans le EC-DMC avec TBAP 0,3 M, il est fort probable que le DMC se soit évaporé, causant une augmentation de la résistance du milieu électrolytique. Il devient donc de plus en plus évident que le choix du PVdF-HFP n'est pas aussi judicieux que celui d'utiliser le PVdF. Il a été proposé, au chapitre précédent, que l'ajout du PVdF-HFP forme des interactions avec le milieu, et par conséquent, on ne peut plus qualifier le système de gel. Par les mesures de conductivité obtenues avant et après traitement thermique, il semble de plus en plus évident que le co-polymère choisi interagit avec le solvant et/ou le couple redox. D'ailleurs, de nombreux articles présentent le PVdF-HFP comme polymère dans la préparation d'un électrolyte polymère et la présence de ce co-polymère est sensé améliorer diverses propriétés du milieu électrolytique.⁵⁹ Or, ce n'est pas ce qui est observé dans ce cas-ci, car le PVdF-HFP a été utilisé dans la préparation d'un gel électrolytique (conditions différentes).

Il n'a pas été possible d'étudier les gels électrolytiques par les relations d'Arrhenius et de Vogel-Tamman-Fulcher puisque ces relations se basent sur les mesures de conductivité et que celle-ci sont plutôt aléatoires. Cependant, si cela avait été possible et si une énergie d'activation indépendante de la concentration en polymère avait été obtenue, il aurait été possible de conclure que le déplacement des ions se fait au sein du solvant entouré de la matrice polymérique. Cette théorie a déjà été proposée et observée lors de l'analyse des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique. Il aurait été intéressant de confirmer cette hypothèse par l'étude des conductivités ioniques.

La viscosité des gels électrolytiques n'a pas été mesurée puisqu'aucun instrument mis à notre disposition n'a permis de procéder à de telles mesures. Par contre, à partir des voltampérogrammes cycliques, les coefficients de diffusion des espèces réduites et oxydées

ont été estimés. Le tableau 4.7 présente les valeurs obtenues pour les gels électrolytiques à base des liquides optimaux.

Tableau 4.7

Coefficients de diffusion des espèces réduites (D_R) et oxydées (D_O) des gels électrolytiques à base des liquides optimaux étudiés à 22 °C

Solvant	Rapport Red :Ox	Contenu en PVdF ou PVdF-HFP	D_R (cm^2/s)	D_O (cm^2/s)
Couple redox A				
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1,75:1	7,5 %	$4,4 \times 10^{-7}$	nd
EMITFSI	2:1	10 %	$1,5 \times 10^{-7}$	nd
Couple redox A dans PVdF-HFP				
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1,75:1	10 %	$1,4 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-7}$
EMITFSI	2:1	5 %	$1,1 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-8}$
Couple redox B				
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:2	7,5 %	$2,4 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-7}$
EMITFSI	2:1	5 %	$1,7 \times 10^{-7}$	nd
Couple redox C				
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:1	7,5 %	$2,4 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$
EMITFSI	1:2	7,5 %	$1,3 \times 10^{-6}$	$7,6 \times 10^{-8}$
Couple redox D				
EC-DMC avec TBAP 0,3 M	1:1	7,5 %	$3,5 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$
EMITFSI	1:2	12,5 %	$1,2 \times 10^{-6}$	Pas de diffusion

Il est possible de constater que les valeurs obtenues dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M sont généralement supérieures à celles déterminées dans EMITFSI, bien que les différences soient moins marquées que pour les électrolytes liquides (voir tableau 4.5). L'exception implique le couple redox D qui montre une valeur de D_R supérieure dans le EMITFSI, en accord avec les VCs présentés dans le chapitre précédent qui illustrent une valeur de J_p plus grande dans le gel préparé avec le liquide ionique (voir tableau 3.7). Ces résultats démontrent que, tel que proposé précédemment, les ions sont mobiles au sein du solvant et le tout est entouré d'une cage polymérique. Pour expliquer les plus petites différences observées entre les valeurs de coefficient de diffusion déterminées dans les gels à base des deux solvants, par rapport à celles obtenues dans les électrolytes liquides, il faut se rappeler que lors de la formation des gels électrolytiques, un chauffage à des températures atteignant les 70-80 °C a été nécessaire. Ceci a causé l'évaporation du DMC, ce qui a rendu les milieux électrolytiques plus visqueux et par conséquent, la diffusion des ions se fait plus lentement. Des coefficients de diffusion moins élevés que ceux présentés dans le cas des électrolytes liquides sont donc observés. Dans le cas des gels électrolytiques préparés dans EMITFSI, les valeurs sont inférieures à celles des systèmes liquides.

4.3 Analyse UV-visible

L'objectif principal de ce projet est de synthétiser une série de thiourées cycliques/disulfures ayant en positions 1 et 3 des substituants différents et d'étudier leurs propriétés électrochimiques, électriques, rhéologiques et optiques. En ce qui concerne les propriétés optiques, seule une solution à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M contenant soit la forme réduite ou la forme oxydée du couple redox A a été analysée par spectroscopie UV-visible. En effet, le manque de EMITFSI à la fin de ce projet n'a pas permis l'étude spectroscopique dans ce solvant et le choix du couple redox A se justifie par le fait que, d'un point de vue électrochimique, c'est le couple qui semble présenter les meilleurs résultats considérant qu'il est toujours utilisé en concentration deux fois moins élevée.

Le développement des milieux électrolytiques à base de thiourée cyclique/disulfure a tout d'abord été réalisé en considérant qu'ils seraient de bons candidats pour une utilisation en CPE. Or, un type de pile solaire sera bientôt commercialisé, soit la pile Grätzel ou DSSC. Dans la section « Introduction », quelques explications sur ce type de pile ont déjà été présentées. Le médiateur utilisé dans cette pile est le couple redox I^-/I_3^- et ce dernier comporte deux désavantages qui ne sont pas négligeables. Tout d'abord, ce couple est très coloré, ce qui oblige son utilisation à de faibles concentrations et malgré cela, une bonne partie de la lumière est tout de même absorbée. Le deuxième inconvénient à l'utilisation de ce couple redox est qu'il est très corrosif et attaque ainsi les connexions électriques de la pile, causant un court-circuit. La durée de vie de la pile Grätzel est donc limitée. Ce qui est intéressant dans le cas des systèmes étudiés dans le cadre de ce projet, c'est leur absence ou leur faible coloration. À concentration identique, les systèmes thiourée cyclique/disulfure sont jaune pâle comparativement à une coloration brune foncée pour le couple redox I^-/I_3^- . De plus, des tests préliminaires réalisés par des collègues d'un autre institut de recherche ont révélé que les systèmes étudiés ne sont aucunement corrosifs. Il est donc possible d'envisager de remplacer le médiateur actuellement utilisé dans les piles Grätzel par un système thiourée cyclique/disulfure, qui est moins coloré et moins corrosif, tout en conservant les bonnes performances de cette pile. Une étude comparative par spectroscopie UV-visible a donc été réalisée avec le système le plus prometteur, soit le couple redox A et I_2 , dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Il a été impossible de dissoudre les ions I^- (KI) dans le EC-DMC, ce qui explique la raison pour laquelle seul I_2 a été étudié.

Étant donné que l'iode n'absorbe pas aux mêmes longueurs d'onde que les formes réduite et oxydée du couple redox A, les absorptivités molaires ont été déterminées et comparées entre elles. Sachant que l'absorbance d'un rayonnement monochromatique est directement proportionnelle à la longueur du trajet optique dans un milieu de concentration connue, alors il est possible d'appliquer la loi de Beer afin de déterminer l'absorptivité molaire, ϵ , selon la relation suivante⁵² :

$$A = b c \epsilon \quad [4.7]$$

où A est l'absorbance, b est la longueur du trajet optique en cm, c représente la concentration en M et ϵ est l'absorptivité molaire en $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$. De façon générale, l'absorbance et la transmittance sont exprimées en fonction de la puissance du rayonnement après son passage à travers le solvant seul (P_0) et à travers l'analyte (P). Les équations 4.8 et 4.9 représentent mathématiquement l'absorbance et la transmittance, respectivement :

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad [4.8]$$

$$T = \frac{P}{P_0} \quad [4.9]$$

La figure 4.5 illustre les pertes par réflexion et diffusion qui se produisent et qui causent une atténuation appréciable de l'intensité du rayonnement. Ainsi, il y a présence de réflexions aux deux interfaces air-paroi et aux deux interfaces paroi-solution. Il peut également y avoir diffusion de la lumière par de grosses molécules présentes dans l'analyte ou tout simplement absorption par les parois de la cellule de verre, généralement en quartz afin de minimiser cette absorption. Pour remédier à ce problème, une comparaison entre la puissance d'un faisceau émergent de la solution d'analyte et celui qui traverse une cellule similaire ne contenant que le solvant est nécessaire.⁵²

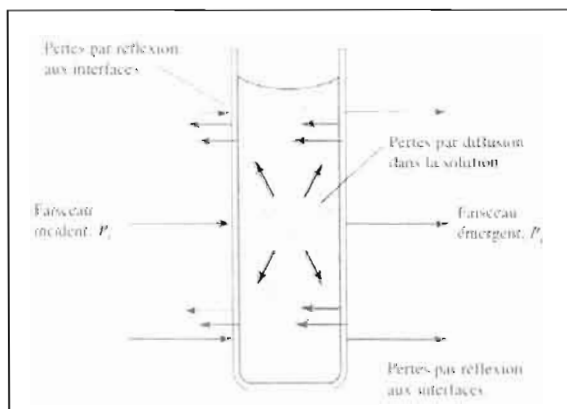
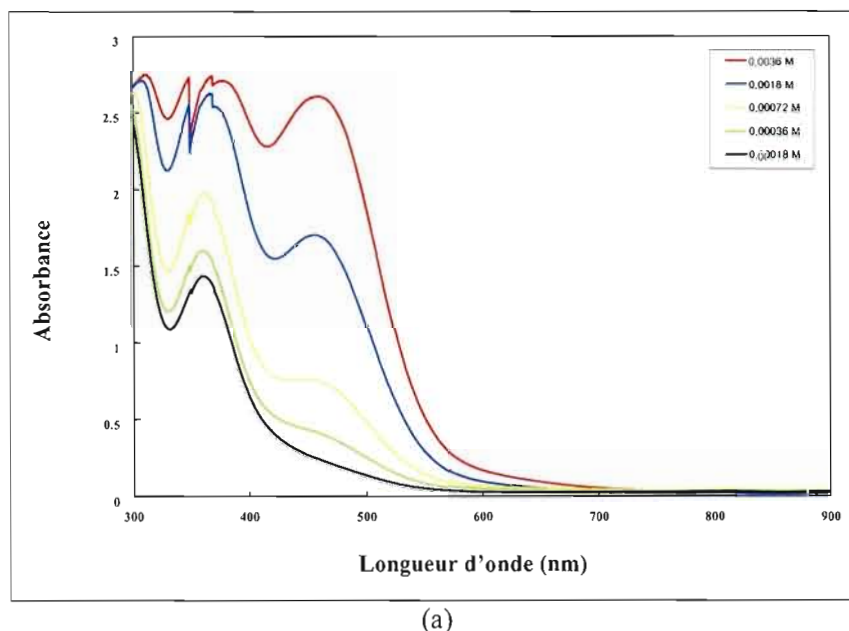
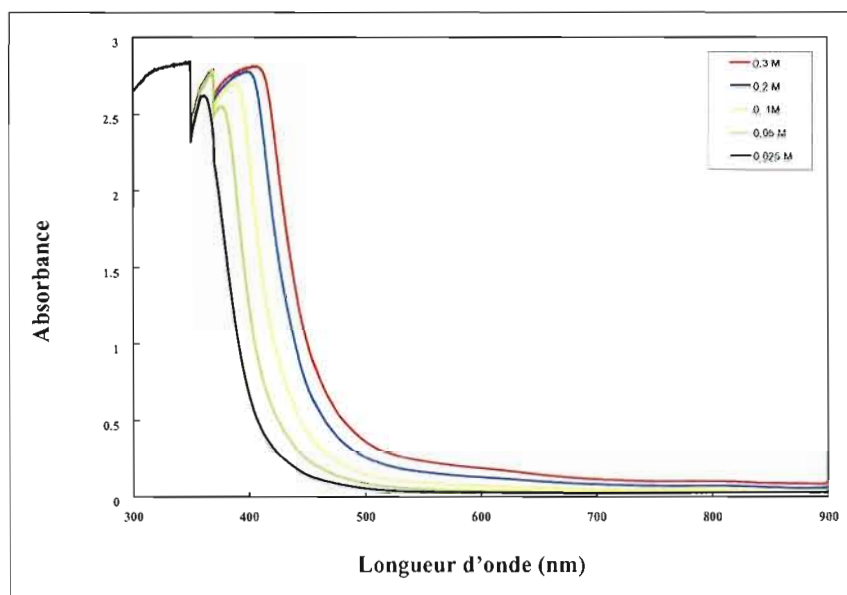


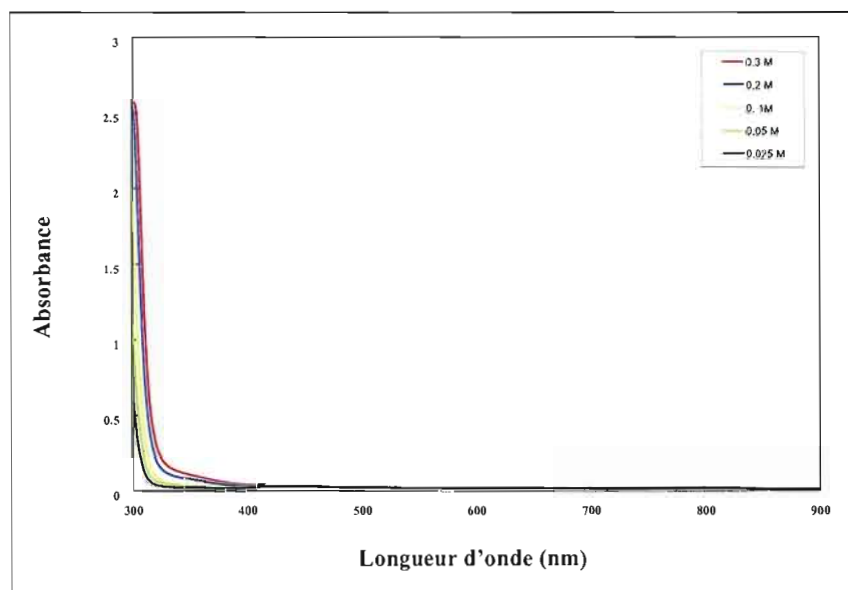
Figure 4.5 Représentation schématique des pertes possibles par réflexion et diffusion lorsqu'un faisceau lumineux passe à travers une cellule de verre contenant soit un solvant ou un analyte.⁵²

Par spectroscopie UV-visible, trois systèmes, soient I_2 , forme réduite A et forme oxydée A, ont été étudiés entre 300 nm et 900 nm. Pour ce faire, cinq solutions de concentrations différentes ont été préparées et analysées pour chaque système dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Pour que la loi de Beer soit respectée, il faut que l'absorbance soit inférieure à 1 sur toute la plage de longueurs d'onde. Toutefois, dans plusieurs cas, l'absorbance est plus grande que 1, notamment lors de l'étude de I_2 malgré les très faibles concentrations (entre 0,18 mM et 3,6 mM). Nous allons supposer que la loi de Beer s'applique toujours malgré cette petite anomalie dans les résultats. La figure 4.6 présente les spectres UV-visible obtenus pour chaque système.





(b)



(c)

Figure 4.6 Spectres UV-visible pour le système composé de (a) I_2 , (b) la forme oxydée A et (c) la forme réduite A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.

Il est possible de noter que la forme réduite du couple A n'absorbe presque pas ou pas du tout dans le visible (Figure 4.6c). Son absorption se fait dans la partie ultraviolette, soit à une longueur d'onde inférieure de 400 nm. Ceci était attendu, puisque lorsque dissous

dans EC-DMC, toutes les formes réduites étudiées sont incolores. Quant au système I_2 , ce dernier absorbe aux longueurs d'onde inférieures à 700 nm (Figure 4.6a) comparativement à la forme oxydée A qui absorbe légèrement entre 650 nm et 900 nm. Ce dernier système absorbe majoritairement aux longueurs d'onde inférieures à 500 nm (Figure 4.6b). Puisque ce ne sont pas les mêmes systèmes qui sont étudiés, il est préférable de comparer leur absorptivité molaire à une longueur d'onde donnée. Ceci se fait en portant en graphique l'absorbance en fonction de la concentration pour un système donné. La pente de ce graphique représente ϵb et comme b est égal à 1 cm, cela signifie qu'elle représente directement l'absorptivité molaire. La figure 4.7 présente ce graphique pour chaque système ainsi que les droites de régression linéaire obtenues pour quatre longueurs d'onde différentes. Les valeurs de ϵ obtenues sont données dans le tableau 4.8.

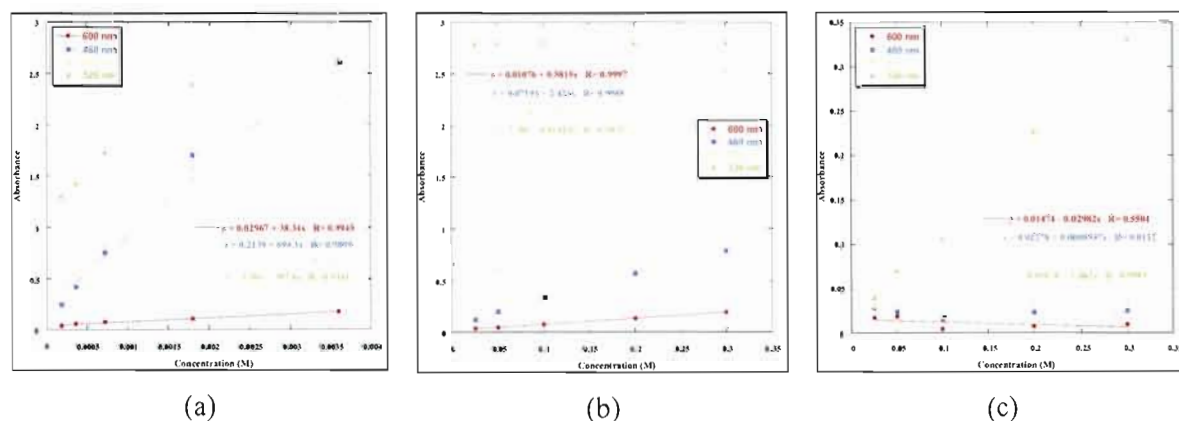


Figure 4.7 Graphiques de l'absorbance en fonction de la concentration pour (a) I_2 , (b) la forme oxydée A et (c) la forme réduite A dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.

Tableau 4.8

Absorptivité molaire à quatre longueurs d'onde des milieux étudiés*

	600 nm	460 nm	420 nm	320 nm
I_2	38	694	551	397
Forme oxydée A	0,6	2,4	8,0	—
Forme réduite A	—	—	—	1,1

* Les valeurs d'absorptivité molaire sont données en $M^{-1}cm^{-1}$.

À partir des valeurs de ϵ , il est possible de constater que l'iode absorbe beaucoup plus que les deux autres systèmes, et ce, même si des concentrations très faibles sont considérées. De plus, la forme réduite du couple A n'absorbe aucunement dans le visible, mais plutôt dans l'ultraviolet. Seule la forme oxydée absorbe et c'est effectivement la seule qui est colorée. En comparant le spectre UV-visible de la forme oxydée avec les valeurs de ϵ , il est possible de constater que plus la longueur d'onde diminue, plus l'analyte absorbe, ce qui s'observe par une augmentation graduelle de l'absorptivité molaire. Il en est de même pour I_2 , c'est-à-dire que ϵ est conforme au spectre. Cette étude démontre que l'iode n'est pas idéal comme espèce réduite d'un couple redox dans une pile solaire. L'espèce réduite I^- étant bien souvent incolore, seule I_2 est responsable de la forte coloration du milieu électrolytique contenant les couples I_3^-/I_2 et I^-/I_3^- , et par conséquent de sa forte absorption de la lumière visible. Ainsi, il a été démontré que le système thiourée cyclique /disulfure absorbe moins la lumière visible que le système I_3^-/I_2 et I^-/I_3^- , et qu'alors une plus grande quantité de lumière (photons) atteindrait la surface du semi-conducteur d'une pile solaire. Cela pourrait faire en sorte d'accroître les performances de la pile.

Mais qu'en est-il des propriétés électrochimiques de I_2 comparativement à celles des systèmes étudiés dans le cadre de ce projet ? Pour répondre à cette question, deux voltampérogrammes cycliques du couple redox A (rapports Red :Ox différents) ont été comparés à ceux de I_2 dissous dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Pour cette comparaison, les rapports Red :Ox 1 (50 mM) : 1 (50 mM) et 1,75 (87,5 mM) : 1 (50 mM) du couple A, et I_2 50 mM ont été employés. Une comparaison avec le couple redox B a également été faite. Dans ce cas, les rapports Red :Ox 1 (100 mM) : 1 (100 mM) et 1 (100 mM) : 2 (200 mM) du couple B ont été comparés à I_2 100 mM. Puisqu'il n'y a pas de forme réduite dans le milieu électrolytique contenant l'iode, une cinquantaine de cycles ont été réalisés à quatre vitesses de balayage (5, 50, 100 et 500 mV/s, mais seuls les résultats obtenus pour une vitesse de balayage de 50 mV/s sont présentés) afin de s'assurer que la forme réduite I^- soit présente dans le milieu. La figure 4.9 présente les voltampérogrammes obtenus à une électrode de platine pour ces systèmes électrolytiques. La signature caractéristique de l'iode, c'est-à-dire deux pics en oxydation et deux pics en réduction associés les uns aux autres, est bien observée :

Premier processus : $3 \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^- + 2 \text{e}^-$ (1 et 1': Figure 4.9)

Deuxième processus : $\text{I}_3^- \leftrightarrow \frac{3}{2} \text{I}_2 + \text{e}^-$ (2 et 2': Figure 4.9) [4.10]

De plus, pour une concentration en I_2 deux fois plus élevée, des densités de courant deux fois plus grandes sont observées. Ce système est un peu plus réversible, en terme de ΔE_p , que les systèmes thiourée cyclique/disulfure. Ces derniers systèmes ont toutefois l'avantage d'être caractérisés par des potentiels redox beaucoup plus positifs que ceux observés pour les couples I_3^-/I_2 et I^-/I_3^- , ce qui les rend plus intéressants lorsqu'un semi-conducteur de type n est utilisé en pile (photovoltage accru). La figure 4.8 montre que le processus 2/2' présente des densités de courant anodiques et cathodiques plus petites que celles des systèmes thiourée cyclique/disulfure. Quant au processus 1/1', les densités de courant observées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec ces mêmes systèmes à l'exception du couple redox A qui montre des densités de courant supérieures pour le rapport Red :Ox optimal (1,75 :1). En résumé, les densités de courant plus élevées et les potentiels redox plus positifs des systèmes thiourée cyclique/disulfure fait en sorte que ces derniers pourraient remplacer avantageusement le couple redox I^-/I_3^- comme médiateur dans les piles Grätzel. De plus, ces nouveaux systèmes ont l'avantage d'être beaucoup moins colorés et d'être non-corrosifs.

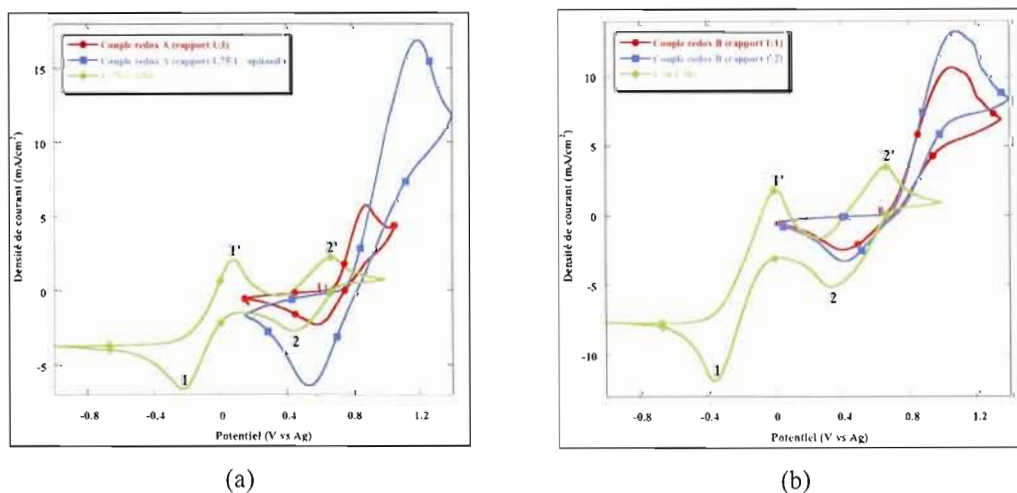


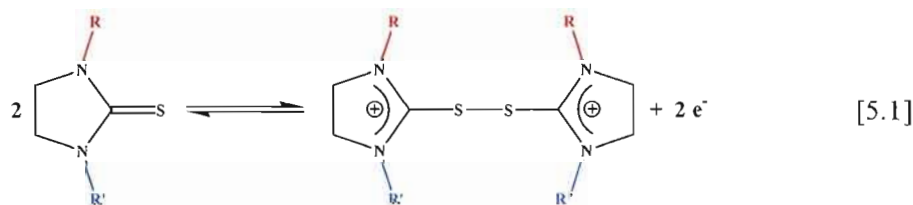
Figure 4.8 Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode de Pt immergée dans des solutions électrolytiques à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M comparant (a) le couple redox A avec I_2 50 mM et (b) le couple redox B avec I_2 100 mM, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

CHAPITRE V

ÉTUDE MÉCANISTIQUE

5.1 Quelques notions théoriques

Les voltampérogrammes cycliques présentés dans les chapitres précédents, et particulièrement au chapitre III, présentent deux pics qui sont associés l'un à l'autre. En effet en cyclant à des potentiels qui correspondent au pic de réduction sans jamais passer par les potentiels oxydatifs, il est possible de constater que le pic de réduction disparaît après seulement deux cycles, ce qui indique qu'il est relié au pic d'oxydation. De façon générale, les pics d'oxydation et de réduction ont été associés à la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Toutefois, la réaction 5.1 est une représentation générale de ce qui se passe réellement aux électrodes. Pour chacun des pics observés, un mécanisme, soit d'oxydation ou de réduction, peut être déterminé. Le tableau 2.5 du chapitre II présente quelques mécanismes possibles. À partir de certaines informations que nous possédions déjà et des résultats obtenus pour d'autres systèmes électrochimiques déjà étudiés ou à l'étude dans notre laboratoire, il a été possible d'affirmer qu'au moins un processus électrochimique et un processus chimique sont associés à chaque réaction. Ces informations et connaissances préliminaires seront

présentées ci-dessous. Les résultats électrochimiques, électriques et rhéologiques ont démontré que bien souvent la nature du substituant en positions 1 et 3 n'influence pas beaucoup les résultats obtenus, à l'exception du couple redox D plus volumineux qui montre généralement des propriétés différentes. Nous avons donc supposé que le mécanisme d'oxydation et de réduction est généralement le même pour toutes les molécules et les disulfures appartenant à la famille des thiourées cycliques *N,N'*-disubstituées.

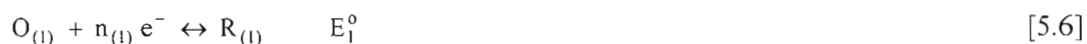
Ainsi, il a été supposé que les mécanismes EC (processus électrochimique couplé à une réaction chimique) ou ECE (processus électrochimique couplé à une réaction chimique suivie d'une seconde réaction électrochimique) sont les plus probables dans le cas des systèmes étudiés au cours de ce projet. Bard et Faulkner⁸ proposent deux types de mécanismes EC et deux types de mécanismes ECE. Le premier mécanisme EC peut être décrit comme la réaction d'un produit, R, obtenu suite à une réaction à une électrode, pour former une espèce X. Cette dernière espèce n'est pas électroactive aux potentiels de réduction de O :⁸



Le second mécanisme EC comporte une étape chimique catalytique, d'où l'acronyme EC'. Bref, c'est un cas spécial du mécanisme EC qui implique que R réagit en solution avec une espèce qui n'est pas électroactive, Z, afin de régénérer O qui subira une réduction. Une réaction de pseudo-ordre 1 est observée lorsque la concentration de Z est beaucoup plus importante que celle de O.⁸



Dans le cas d'un mécanisme ECE, une seconde réaction comportant un transfert d'électrons peut avoir lieu si le produit $O_{(2)}$ d'une réaction chimique est électroactif aux potentiels de $O_{(1)}/R_{(1)}$ de la première réaction électrochimique⁸ :



La détection d'un tel mécanisme n'est pas si évidente car si l'espèce $O_{(2)}$ est plus facilement réduite que l'espèce $O_{(1)}$ ($E_1^0 < E_2^0$), les espèces $R_{(1)}$ qui diffusent peuvent réduire $O_{(2)}$. Ainsi, il est difficile de faire la différence entre le cas où le second transfert d'électrons se passe dans la masse de la solution et le vrai cas ECE. Toutefois, si $E_1^0 > E_2^0$, le premier pic de réduction est caractéristique d'un mécanisme EC tandis que la deuxième vague de réduction est plutôt caractéristique d'un mécanisme ECE.⁸ Finalement, le deuxième mécanisme ECE, plutôt connu sous l'acronyme $\vec{E}C\vec{E}$, est possible lorsque le produit d'une réaction chimique, suivant la réduction de A, s'oxyde au même potentiel que cette réduction.⁸



Tout comme pour le mécanisme ECE présenté ci-dessus, il se peut qu'un transfert d'électrons à l'intérieur de la masse de la solution se produise et il est donc important d'y porter une attention particulière.⁸

À partir de ces informations, il est donc possible de supposer que lors de l'oxydation, un produit issu d'une réaction électrochimique réagit en solution pour former un second produit. Il a également été supposé que ce dernier produit réagit de la même façon lors de la

réduction. La chronoampérométrie à double saut de potentiel et la voltampérométrie cyclique (VC) sont les deux techniques qui ont été utilisées pour confirmer notre hypothèse de mécanisme EC et/ou ECE.

5.2 Analyses par chronoampérométrie à double saut de potentiel et par VC

La chronoampérométrie à double saut de potentiel est une technique qui permet, en variant le temps de relaxation, τ , de déterminer si le mécanisme associé à la réaction observée aux pics d'oxydation et de réduction est caractéristique d'un mécanisme EC. Il importe de mentionner que cette technique ne permet pas de distinguer entre un mécanisme EC et ECE, seulement entre un mécanisme purement électrochimique et un mécanisme EC. Ainsi, une réaction caractéristique d'un mécanisme ECE présentera la même réponse qu'un mécanisme EC en chronoampérométrie à double saut de potentiel. La figure 5.1 illustre schématiquement ce que représente le temps de relaxation, τ .

Les paramètres expérimentaux de cette analyse sont présentés au tableau 2.6. Ainsi, lorsque le système étudié est caractéristique d'un mécanisme EC ou ECE, le rapport des courants cathodiques sur les courants anodiques augmente lorsque τ augmente, et ce, lorsqu'une réduction a lieu en premier. Cette augmentation n'est pas nécessairement linéaire ou logarithmique. Ainsi, dans le cas d'un système réversible seulement, si le rapport $-I_p/I_a$ est unitaire, alors il s'agit d'un mécanisme purement électrochimique.

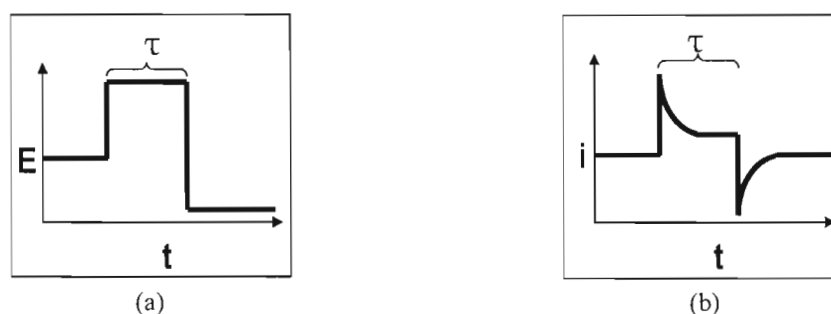
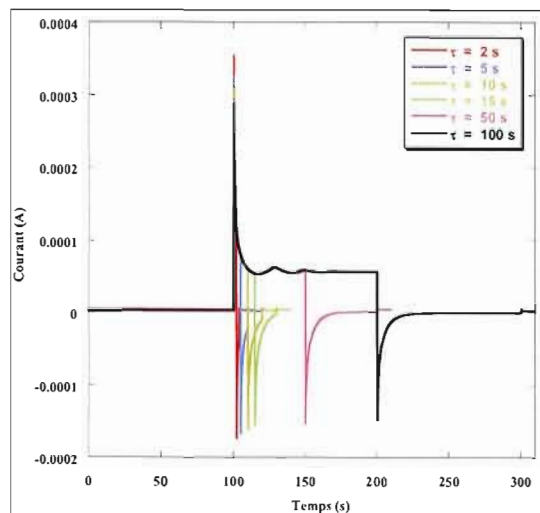
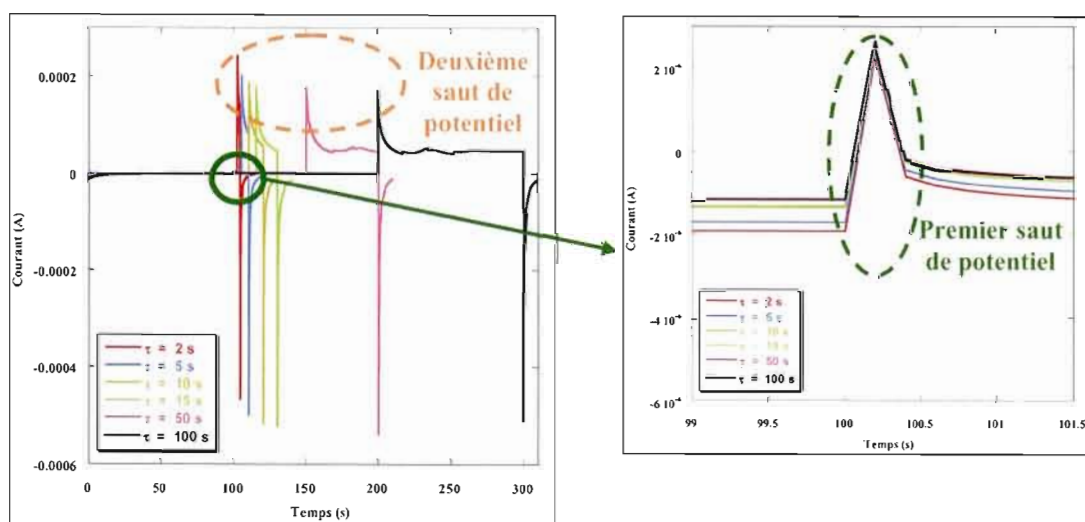


Figure 5.1 Représentation schématique (a) d'un saut de potentiel et (b) de la réponse en courant lors d'une étude par chronoampérométrie. τ représente le temps de relaxation.

Afin de bien comprendre le mécanisme, chacune des espèces du couple redox A (forme réduite et forme oxydée) a été étudiée séparément en solution (concentration de 50 mM) dans le mélange EC-DMC avec TBAP 0,3 M. Les courbes expérimentales du courant en fonction du temps pour chaque temps de relaxation sont présentées à la figure 5.2. Lors de l'analyse de la forme réduite par chronoampérométrie à double saut de potentiel (Figure 5.2a), il est possible de bien observer les deux sauts de potentiel puisque le courant varie deux fois. Toutefois, dans le cas de l'étude de la forme oxydée par cette même technique, le courant des pics associés au premier saut de potentiel est très faible comparativement à celui du deuxième saut de potentiel (voir agrandissement à la figure 5.2b). Sur cette figure, le pic qui semble correspondre au deuxième saut de potentiel correspond plutôt à la variation de courant lorsque le potentiel est ramené à une valeur où ni la réaction de réduction ni celle d'oxydation n'est supposée être observée. Il semble que le choix de ce potentiel ne soit pas avantageux, puisque la présence d'un courant indique qu'il y a réaction aux électrodes à ce potentiel (probablement une réaction de réduction puisque le courant est négatif). De plus, lors du premier saut, un potentiel réducteur a été appliqué. Or, le courant observé est positif et non négatif, ce qui laisse croire que le potentiel choisi n'était pas assez réducteur et que l'oxydation se poursuit au lieu de la réduction attendue. Ceci ne concorde donc pas avec ce qui est observé sur les voltampérogrammes cyclique et par conséquent, la complexité et l'incompréhension de ce résultat nous obligent à poursuivre nos études sur la forme oxydée. Seuls les résultats obtenus par chronoampérométrie à double saut de potentiel pour la forme réduite sont présentés ci-dessous. Le tableau 5.1 présente les courants anodiques et cathodiques ainsi que les rapports $-I_p/I_{p_a}$ obtenus pour la forme réduite avec différentes valeurs de temps de relaxation.



(a)



(b)

Figure 5.2 Courbe du courant en fonction du temps représentant les sauts de potentiel pour (a) la forme réduite A 50 mM et (b) la forme oxydée A 50 mM, dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M, pour $\tau = 2, 5, 10, 15, 50$ et 100 s.

Tableau 5.1

Résultats obtenus lors des analyses par chronoampérométrie à double saut de potentiel des espèces réduites du couple redox A (50 mM) dans EC-DMC avec TBPA 0,3 M

Réaction d'oxydation (forme réduite seulement)			
Rapport Red :Ox 1 :0			
τ	I_{p_c} (A)	I_{p_a} (A)	$-I_{p_c}/I_{p_a}$
2 s	$1,37 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-4}$	0,60
5 s	$1,45 \times 10^{-4}$	$2,43 \times 10^{-4}$	0,59
10 s	$1,51 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-4}$	0,61
15 s	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-4}$	0,63
50 s	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-4}$	0,66
100 s	$1,47 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-4}$	0,64

À partir des résultats présentés dans le tableau 5.1, il est possible de supposer que le mécanisme d'oxydation est probablement caractéristique d'un mécanisme EC (peut-être ECE), malgré le fait que la variation des rapports $-I_{p_c}/I_{p_a}$ soit très peu significative lors d'une augmentation du temps de relaxation. Il est également possible de déterminer le type de mécanisme, ou du moins de confirmer l'hypothèse émise à l'aide de la technique précédente, à partir des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique. Contrairement à la chronoampérométrie, il est possible d'étudier le mécanisme d'oxydation et de réduction à partir d'un mélange des formes réduite et oxydée. Ainsi, l'étude a été réalisée à partir d'une solution électrolytique à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M contenant, en proportion Red :Ox 1 :1, le couple redox A. La figure 5.3 présente les différents résultats obtenus à partir des courants cathodiques et anodiques mesurés à différentes vitesses de balayage. Il est possible d'observer que, de façon générale, la fonction du courant $I_p/v^{1/2}$ diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. Selon la littérature, ceci est un comportement caractéristique d'un mécanisme EC lorsqu'une réduction a lieu en premier. Si cette fonction du courant avait été constante en fonction de la vitesse de balayage, un mécanisme uniquement électrochimique aurait pu être déduit. Selon Fotouhi *et al.*⁶⁰, lorsque le rapport $-I_{p_c}/I_{p_a}$ augmente de manière logarithmique en fonction de la vitesse de balayage, ceci est également

une indication que le mécanisme relié au système étudié est de type EC. La figure 5.4 présente le graphique obtenu à partir de nos résultats en voltampérométrie cyclique.

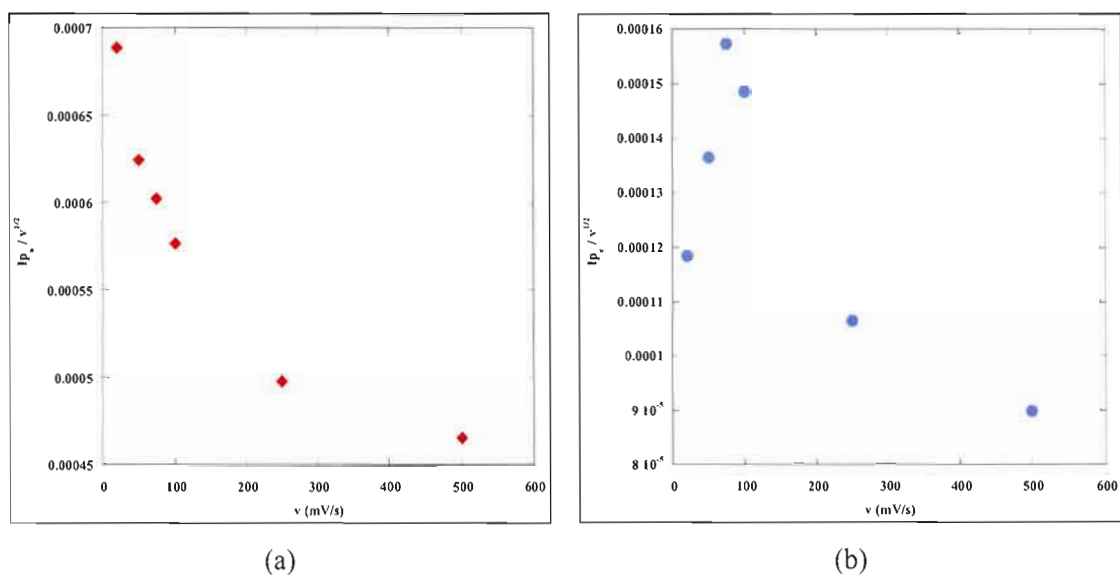


Figure 5.3 Courbes de la fonction du courant ($I_p/v^{1/2}$) en fonction de la vitesse de balayage v pour (a) les courants anodiques (réaction d'oxydation) et (b) les courants cathodiques (réaction de réduction) pour le couple redox A dans un rapport Red :Ox 1 :1 dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.

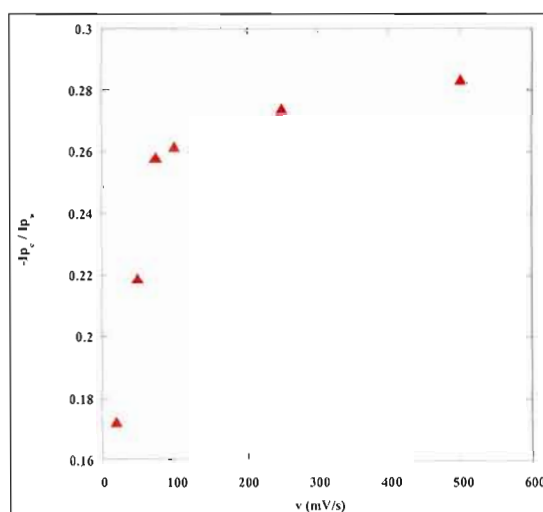


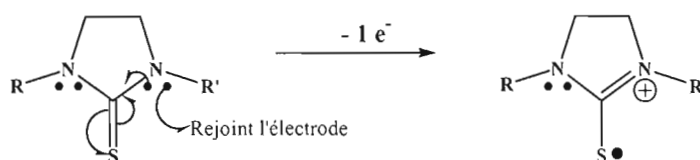
Figure 5.4 Courbe du rapport des courants ($-I_{p_c}/I_{p_a}$) en fonction de la vitesse de balayage pour le couple redox A dans un rapport Red :Ox 1 :1 dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M.

Il y est possible d'observer que le rapport $-I_p/I_{pa}$ augmente de façon logarithmique lorsque la vitesse de balayage augmente. Ce résultat est dans le même ordre d'idée que les résultats précédents, c'est-à-dire que les thiourées cycliques s'oxydent en suivant un mécanisme EC, tout comme la réduction des disulfures.

5.3 Mécanismes proposés

Suite aux résultats obtenus par chronoampérométrie à double saut de potentiel et par voltampérométrie cyclique, nous proposons le mécanisme suivant pour la réaction d'oxydation d'une thiourée cyclique. Un mécanisme semblable a déjà été proposé par Bernstein et Hull⁶¹ pour une thiourée cyclique ayant un méthyle comme groupement fonctionnel en positions 1 et 3. C'est donc un mécanisme EC non conventionnel qui est proposé pour la réaction d'oxydation. La première étape consiste en la formation électrochimique d'un radical, c'est-à-dire par transfert d'un électron.⁶² La deuxième étape implique une réaction chimique qui consiste en la réaction de couplage de deux radicaux obtenus lors de la première étape du mécanisme EC. La réaction de ces deux radicaux est très rapide, ce qui implique que τ , le temps de relaxation, n'a pas réellement une influence sur le mécanisme.

Étape électrochimique :



Étape chimique :

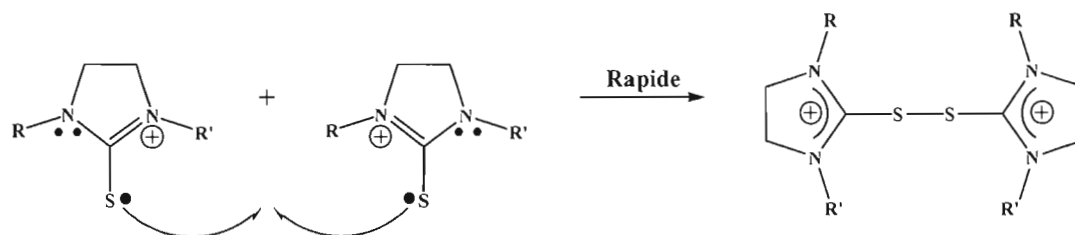


Figure 5.5 Mécanisme proposé pour l'oxydation d'une thiourée cyclique.

Ceci explique donc pourquoi les rapports $-I_p/I_a$ observés en chronoampérométrie à double saut de potentiel sont plus ou moins semblables lorsque τ augmente (Tableau 5.1). Selon Bernstein et Hull⁶¹, le radical formé lors de la première étape du mécanisme s'adsorbe fortement à la surface d'une électrode de platine. Par contre, rien n'indique que tel a été le cas pour les systèmes étudiés au cours de ce projet.

Sachant que le disulfure est facilement hydrolysé⁶¹, il est possible de comprendre l'importance d'un milieu anhydre, totalement exempt d'eau. La figure 5.6 présente la séquence réactionnelle du disulfure lorsque le milieu contient de l'eau, même à l'état de trace. Il est possible de constater que deux molécules de disulfure réagissent avec l'eau de façon équivalente pour régénérer le monomère de départ ainsi qu'une molécule d'acide sulfinique. Cette dernière s'oxyde plus ou moins rapidement pour former une molécule de la famille des urées ($N(C=O)N$). Le radical, formé lors de l'étape électrochimique d'oxydation de la thiourée, peut également réagir avec deux molécules d'eau pour donner le même type de molécules (Figure 5.7). Bernstein et Hull⁶¹ mentionnent également que, tout comme le radical, l'acide sulfinique est adsorbé à la surface de l'électrode.

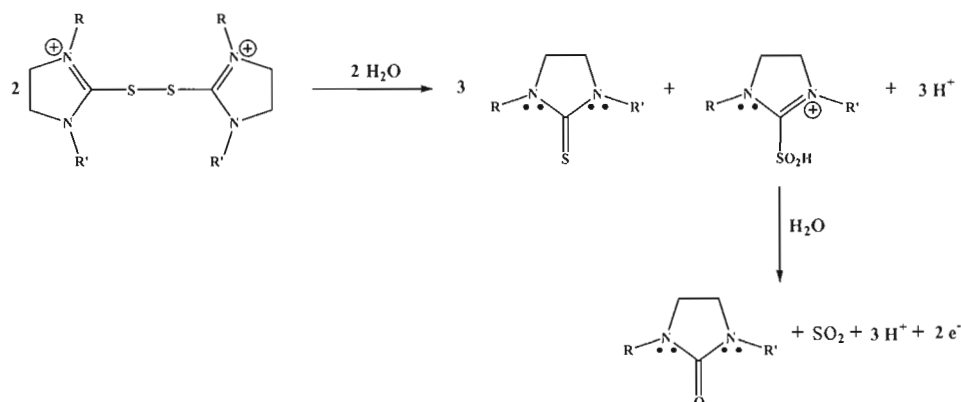


Figure 5.6 Séquence réactionnelle de l'hydrolyse du disulfure suite à l'oxydation du monomère (thiourée cyclique).⁶¹

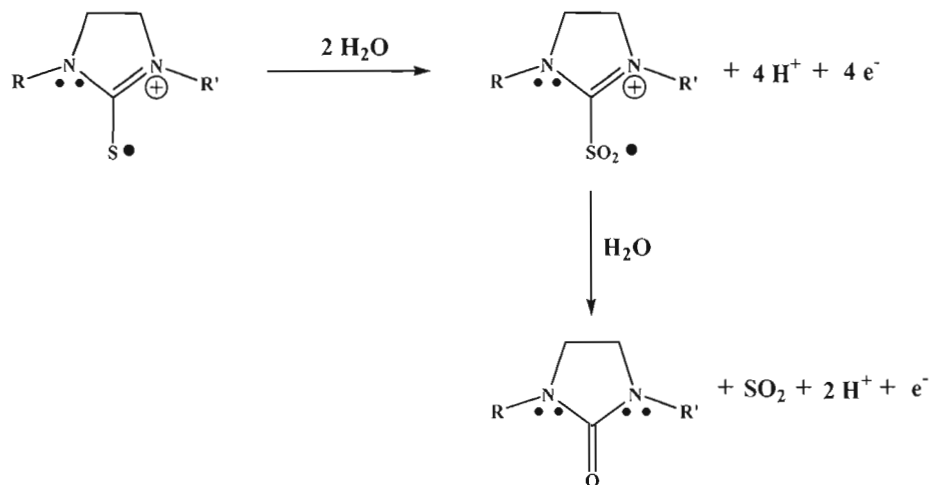
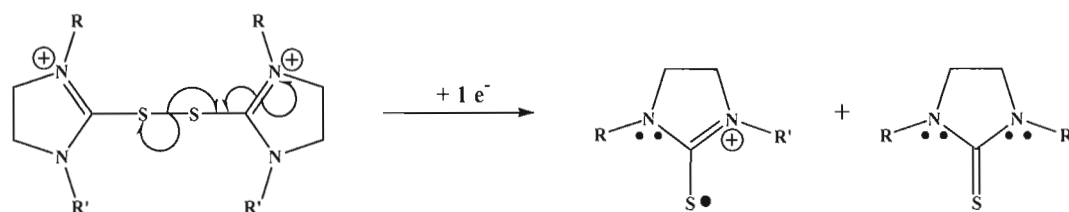


Figure 5.7 Séquence réactionnelle de l'hydrolyse du radical monomérique.⁶¹

Le mécanisme d'oxydation des thiourées cycliques est très important et très étudié puisque les disulfures ainsi obtenus possèdent des propriétés biologiques importantes, pouvant être considérés comme anticancérigène.^{63,64} D'ailleurs, il a déjà été mentionné que ces disulfures possèdent d'autres propriétés et qu'ils peuvent être utilisés comme insecticides et autres pesticides. D'autre part, à notre connaissance, il n'est pas fait mention dans la littérature du mécanisme de réduction de ces disulfures. D'ailleurs, à partir des résultats obtenus des différentes analyses réalisées au cours de ce projet, il a été observé que cette réduction se fait plus difficilement que l'oxydation de la thiourée cyclique. Par voltampérométrie cyclique, il a été possible de déterminer que le mécanisme de réduction est probablement un mécanisme EC ou ECE. Ainsi, le mécanisme ECE présenté à la figure 5.8 est proposé. La première étape électrochimique a été présentée comme se déroulant simultanément avec l'étape chimique, mais il est fort probable que ce ne soit pas le cas et que ces deux étapes se fassent l'une après l'autre en commençant par l'étape électrochimique. La thiourée cyclique de départ ainsi qu'un radical sont obtenus suite à ces deux réactions. La troisième étape serait donc un second transfert d'électron qui conduit à la seconde thiourée cyclique. Ce mécanisme n'a toutefois pas été démontré ou du moins observé avec certitude par voltampérométrie cyclique.

Étapes électrochimique et chimique :



Étape électrochimique :

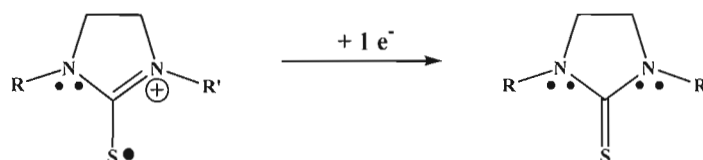
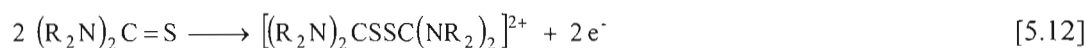


Figure 5.8 Mécanisme proposé pour la réduction d'un disulfure.

Une étude plus approfondie utilisant d'autres techniques est donc nécessaire pour confirmer ce mécanisme qui a été proposé par comparaison des résultats obtenus dans ce travail avec ceux rapportés pour les thiones.

Oxydation d'une thione⁶⁰ et réduction de son disulfure³⁷ :



Les thiourées cycliques font partie de la grande famille des thiones, ce qui laisse donc croire que leurs disulfures vont suivre la même voie de réduction.

En résumé, rappelons qu'un mécanisme ECE a été proposé pour la réduction des disulfures obtenus au cours de ce projet, tandis qu'un mécanisme EC a été suggéré pour l'oxydation des thiourées cycliques. Ces deux mécanismes ont été comparés et confirmés avec ceux proposés dans la littérature.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

L'objectif principal de ce projet consistait à étudier l'effet de la nature des substituants en positions 1 et 3 d'une thiourée cyclique sur les propriétés électrochimiques, électriques et rhéologiques de quatre couples redox (thiourée/disulfure) dissous dans deux solvants différents. Des gels redox ont également été caractérisés dans le but d'obtenir un milieu électrolytique optimal pour application dans une CPE. Les thiourées cycliques suivantes, ainsi que leurs disulfures, dont les positions 1 et 3 possèdent des groupes électrodonneurs plus ou moins volumineux, ont été étudiées:

- (i) Couple redox A : R_1 et $R_2 = \text{CH}_3$;
- (ii) Couple redox B : R_1 et $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$;
- (iii) Couple redox C : $R_1 = \text{CH}_3$ et $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$;
- (iv) Couple redox D : R_1 et $R_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Ce travail a nécessité la synthèse de toutes les espèces électroactives, qui ont été caractérisées spectroscopiquement. Ainsi, les analyses RMN¹H et ¹³C des espèces synthétisées, soit quatre thiourées cycliques (formes réduites) et leurs disulfures (formes oxydées) ont démontré que les produits obtenus étaient purs. Lors de la synthèse des formes réduites, le seul produit secondaire possible est l'imidazole et ce dernier a été éliminé par protonation dans de l'eau acide. Il a été démontré que la présence de l'imidazole dans le milieu électrolytique cause une augmentation des courants observés en voltampérométrie cyclique, un peu comme l'effet d'un sel support. Les analyses infrarouges, qui ont été réalisées sur tous les produits synthétisés, ont particulièrement été utiles pour la caractérisation des disulfures, puisqu'il a été possible de démontrer que l'échange de contre-ion (Br^- pour TFSI⁻) s'est bien fait lors de leur préparation.

Après la caractérisation spectroscopique des espèces synthétisées, plusieurs solutions électrolytiques ont été préparées à partir de deux solvants, soit le mélange de solvants EC-DMC avec TBAP 0,3 M et le sel fondu à température ambiante EMITFSI. Des solutions électrolytiques contenant différentes proportions de forme réduite d'un couple redox par rapport à sa forme oxydée ont ainsi été obtenues. Des rapports Red :Ox de 1 :1, 1 :2 et 2 :1 ont notamment été étudiés par voltampérométrie cyclique et il a été démontré que lorsque la forme oxydée est liquide, une plus grande proportion de celle-ci favorise de meilleurs résultats électrochimiques. En considérant les différents paramètres électrochimiques (densités de courant de pics, ΔE_p et potentiel redox), des rapports Red :Ox dits optimaux ont pu être déterminés pour chaque solvant :

- (i) dans EC-DMC avec TBAP 0,3 M : couple A \rightarrow 1,75 :1; couple B \rightarrow 1 :2; couple C \rightarrow 1 :1 et couple D \rightarrow 1 :1;
- (ii) dans EMITFSI : couple A \rightarrow 2 :1; couple B \rightarrow 2 :1; couple C \rightarrow 1 :2 et couple D \rightarrow 1 :2.

À température ambiante, il a été démontré que les densités de courant de pics anodique et cathodique associées aux milieux électrolytiques préparés dans le mélange de solvants EC-DMC avec TBAP 0,3 M sont plus élevées que celles associées aux milieux à base de EMITFSI. Il a donc été supposé que l'importante viscosité du sel fondu EMITFSI est responsable des moins bonnes densités de courant observées. Par contre, lorsque les solutions électrolytiques sont chauffées, des conductivités plus élevées et des viscosités plus faibles sont observées pour les solutions préparées à base de EMITFSI. En effet, à plus haute température, il est connu que la viscosité de ce sel fondu diminue beaucoup, facilitant ainsi la mobilité des ions. Ainsi, un VC à plus haute température aurait probablement démontré de meilleurs résultats pour les milieux électrolytiques à base de EMITFSI. Les caractérisations électrochimiques montrent que les valeurs de ΔE_p augmentent en passant du couple A au couple D dans un même solvant (augmentation de volume des molécules), sauf pour ce dernier dans EMITFSI qui montre une valeur inférieure à celle du couple A. Par ailleurs, les densités de courant de pics sont plus faibles pour le couple D, et ce, dans les deux solvants étudiés, démontrant encore une fois l'effet d'espèces redox plus volumineuses (encombrement stérique accru) sur la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction.

Pour tous les couples redox, il a été observé que la réaction de réduction est beaucoup plus difficile que celle d'oxydation. Le couple redox A semble le plus intéressant globalement puisqu'il présente des résultats similaires aux autres couples redox (sauf D), et ce, même s'il est deux fois moins concentré. De plus, il a été démontré que la présence d'un substituant électrodonneur aux positions 1 et 3 des molécules redox est absolument nécessaire pour obtenir de bons résultats électrochimiques, soit des valeurs de ΔE_p beaucoup plus petites, des densités de courant de pics beaucoup plus grandes et des valeurs de potentiel redox suffisamment positives pour une application dans une CPE incorporant un semi-conducteur de type *n*. Les analyses par voltampérométrie cyclique ont démontré que les systèmes à base de thiourées cycliques et de leurs disulfures peuvent être définis comme des mécanismes quasi-réversibles.

Contrairement aux résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, l'effet de la grosseur des substituants en positions 1 et 3 des formes réduites et oxydées des couples redox étudiés, sur les valeurs de conductivité et de viscosité, est généralement très limité. Ceci peut s'expliquer par le fait que les propriétés d'un milieu électrolytique donné sont majoritairement dues à celles du solvant (EC-DMC avec sel support, ou EMITFSI). La seule exception concerne le couple D dans EMITFSI qui présente des valeurs de viscosité beaucoup plus grandes, surtout à basse température, probablement en raison de la grosseur accrue des molécules dissoutes dans ce milieu déjà très visqueux. Les résultats montrent que la diminution de la viscosité avec la température est plus importante pour les solutions à base de EMITFSI. Malgré cela, la viscosité des solutions préparées à partir du EMITFSI est toujours plus grande que celle des solutions à base de EC-DMC. Ceci est confirmé par les valeurs d'énergie d'activation de conductivité qui sont plus élevées en milieu sel fondu. À partir des résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, il a été possible de déterminer les coefficients de diffusion des espèces réduites et oxydées dissoutes dans les deux solvants à l'étude. De façon générale, D_R est plus élevé que D_O (encombrement stérique plus important des disulfures) et les valeurs associées aux espèces redox du couple D plus volumineux sont plus petites que celles associées aux autres couples redox. De plus, il a été observé que les coefficients obtenus pour les milieux électrolytiques à base de EMITFSI sont inférieurs à

ceux obtenus pour les milieux à base de EC-DMC avec sel support, en accord avec les mesures de viscosité.

Les rapports Red :Ox optimaux ont été utilisés pour faire une étude en milieu gel. Des gels électrolytiques ont donc été obtenus en incorporant aux solutions électrolytiques optimales un certain pourcentage de polymère, soit le PVdF ou le PVdF-HFP, allant de 5 % à 12,5 %. Ce pourcentage varie en fonction du substituant en positions 1 et 3, du rapport Red :Ox et du solvant. Puisqu'un chauffage est nécessaire pour obtenir un gel, il n'a donc pas été possible de comparer les gels à base de EC-DMC avec TBAP 0,3 M avec les solutions électrolytes correspondantes, car le DMC s'évapore lors du chauffage. Par contre, il a été observé que les résultats électrochimiques, c'est-à-dire les valeurs de densité de courant de pics, de ΔE_p et de E_{redox} , des gels obtenus à base de PVdF et de EMITFSI, sont généralement similaires à ceux des solutions électrolytiques correspondantes. Ceci suggère donc que la matrice polymérique agit comme une sorte de cage, et par conséquent, les propriétés électrochimiques des solutions électrolytiques sont conservées. L'étude des gels électrolytiques a démontré que ceux-ci se liquéfient à partir d'une température de 40 °C. Ceci pose problème, car ces gels sont élaborés pour être utilisés en pile solaire, là où les températures peuvent atteindre 80 °C. Quant aux gels électrolytiques à base de PVdF-HFP, ceux-ci semblent interagir avec le milieu électrolytique, puisque les propriétés électrochimiques de ces gels sont moins bonnes que celles des milieux liquides correspondants.

La technique de voltampérométrie cyclique a permis de proposer que la réaction d'oxydation suit un mécanisme EC. Ceci implique donc qu'un échange d'électron a lieu (réaction électrochimique), suivi d'une réaction chimique. Quant à la réaction de réduction, un mécanisme ECE a été proposé en se basant sur ce qui avait déjà été suggéré dans la littérature pour les thiones. Ainsi, un second échange d'électron suit la réaction chimique. Rappelons toutefois que ces mécanismes ne sont que des hypothèses et restent à l'étude.

6.1 Travaux futurs

Ces résultats sont le fruit de deux ans de travail et il reste encore plusieurs éléments à étudier. Ainsi, il est possible de regrouper les différentes études à réaliser en plusieurs groupes. Tout d'abord, il y a les améliorations qui doivent être apportées aux synthèses des différentes thiourées cycliques ainsi qu'à leurs disulfures :

- (i) Améliorer la méthode de synthèse des thiourées cycliques, surtout du point de vue des coûts. Sauf pour les couples redox A et B, les diamines de départ sont dispendieuses, surtout lorsque celles-ci sont asymétriques. L'agent cyclisant est également dispendieux.
- (ii) Trouver d'autres voies de synthèse, afin d'améliorer le temps de synthèse et d'abaisser les coûts. En n'étant plus obligé d'utiliser la diamine comme produit de départ, il est probable que les coûts de synthèse soient diminués. Cette caractéristique est importante, surtout dans un contexte de commercialisation des CPEs.
- (iii) Poursuivre les caractérisations spectroscopiques des différentes thiourées cycliques et disulfures en procédant à des analyses COSY et à des analyses par spectroscopie Raman. Les analyses COSY permettraient de caractériser avec certitude le couple C ou toutes autres molécules asymétriques. En effet, la présence de la charge $2+$ rend la caractérisation des disulfures asymétriques très complexe. Quant à la spectroscopie Raman, cette technique permettrait de confirmer la présence du lien C-S qui se manifeste par un pic très intense sur les spectres.

Des travaux doivent également être réalisés pour mieux comprendre l'effet de la nature des substituants en positions 1 et 3 :

- (i) Synthétiser des thiourées cycliques, et par le fait même les disulfures, ayant des groupements en positions 1 et 3 beaucoup plus volumineux que l'isopropyle, comme par exemple le phényle, et étudier l'effet d'un tel substituant d'un point de vue électrochimique, électrique et rhéologique.

- (ii) Synthétiser des thiourées cycliques, et les disulfures correspondants, qui comportent des substituants électroattracteurs en positions 4 et 5. Ces groupements ne peuvent être placés en positions 1 et 3, puisqu'il semble que le lien entre les atomes d'azote de la thiourée cyclique et le carbone portant des atomes électroattracteurs (comme des halogénures) soit trop instable.
- (iii) Synthétiser des thiourées cycliques, et les disulfures correspondants, qui comportent des substituants électrodonneurs plus ou moins volumineux en positions 4 et 5.

Les milieux électrolytiques ont tous été étudiés dans deux solvants, soit le EC-DMC et le EMITFSI. Il faudrait donc envisager l'étude des différents couples redox dans d'autres solvants de même famille. Ainsi, un autre sel fondu à température ambiante pourrait être utilisé. Également, le diméthyle carbonate (DMC), composant le mélange de solvants EC-DMC, pourrait être remplacé par l'éthyle méthyle carbonate (EMC) et même le diéthyle carbonate (DEC), tous deux étant liquides à température ambiante comme le DMC, mais dont le point d'ébullition est plus élevé. Cette caractéristique pourrait faciliter les études à plus haute température. Il serait également intéressant d'étudier d'autres polymères plus résistants à la chaleur, en maintenant le réseau polymérique à de plus hautes températures, et ce, tout en conservant les bonnes propriétés électrochimiques des solutions électrolytiques.

Finalement, il serait évidemment important de fabriquer et de caractériser des CPEs contenant les différentes composantes développées dans notre laboratoire, incluant le meilleur couple redox obtenu dans le cadre de ce projet, soit le couple A. Cette CPE aurait la configuration suivante : $n\text{-CuInS}_2$ ||forme réduite A/forme oxydée A dans un gel à base de EMITFSI et PVdF||ITO-CoS. Une comparaison avec les résultats déjà connus des piles de type Grätzel serait appropriée. Des études de corrosion devront également être faites, puisqu'il semble, à première vue, que les thiourées cycliques étudiées dans le cadre de ce projet ne sont pas corrosives, contrairement au couple redox I^-/I_3^- , par ailleurs très coloré, couramment utilisé dans les DSSCs.

BIBLIOGRAPHIE

-
1. Spiro, T. G. et W. M. Stigliani. 1996. *Chemistry of the Environment*. Upper Saddle River (New Jersey) : Prentice-Hall, Inc., pp.1-104.
 2. Canada, ministère de l'Environnement. 2006. *Information sur les sources et les puits de gaz à effet de serre – Au sujet du Protocole de Kyoto*. Ottawa, Consultation le 3 juin 2006, Mise à jour le 19 mai 2006, URL de cette page: http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/about/kyoto_f.cfm.
 3. Becquerel, E., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **9** 561 (1839).
 4. ÉCOSYSTÈME. 2006. *De l'électricité à partir du Soleil... l'énergie solaire, des informations et des réalisations*. France, Site conçu par J.-C. Scholle, manager Écosystème, Université de Pau-Paris et écrit par J. P. Goyheix, Université de Bordeaux, Mise à jour le 2 octobre 2006, URL de cette page : <http://www.univ-pau.fr/~scholle/ecosystemes/4-pv/41-pri/41-pg-fr.htm>.
 5. Adams, W. G. et R. E. Day, *The Action of Light Selenium* dans *Proc. Roy. Soc.*, Fascicule **A25** (1877).
 6. Pearson, G. L. et C. S Fuller, *The Bell Solar Battery* dans *Bell Laboratories Record*, **32**(1954).
 7. Atkins, P. W. 2000. *Chimie physique*. Trad. de l'anglais par Monique Mottet et Révision scientifique par J. Guenzet et J. Toullec. Bruxelles (Paris) : De Boeck Université, p. 1015.
 8. Bard, A. J. et L. R. Faulkner. 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2^e éd. Hoboken (New Jersey) : John Wiley & Sons, Inc., 833 p.
 9. Baumann, A., Y. Bhargava, Z. X. Liu, G. Nemet et J. Wilcox, *Photovoltaic Technology Review*, Rapport MCE/C226, Berkeley (2004).
 10. Saidane, A., *Cap sur les cellules solaires organiques* dans *Bulletin des énergies renouvelables*, Publication du Centre de Développement des Energies Renouvelables, **5** 5 (2004).
 11. Grätzel, M., *Nature*, **414** 338 (2001).

-
12. Gerisher, H., *J. Electroanal. Chem.*, **58** 263 (1975).
 13. Gerisher, H., J. Goberecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80** 327 (1976).
 14. Russak, M. A., Reichman, J. Witzke, H. Deb, S. K., Chen, S. N., *J. Electrochem. Soc.*, **127** 725 (1980).
 15. Payment, F. 2003. *Électrodéposition du semi-conducteur ternaire CuInS_2 pour utilisation dans une cellule photovoltaïque électrochimique*. Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 134 p.
 16. Morin, S. 2006. *Déposition galvanostatique du semi-conducteur CuInS_2 sur un substrat de titane*. Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 115 p.
 17. Hammami, A., B. Marsan, F. Courtel et M. Morin. 2006. Processes for Preparing Chalcopyrite-Type Compounds and Other Inorganic Compounds. Brevet formel **PCT/CA2006/000738** déposé le 8 mai 2006.
 18. Marsan, B. et B. Bourguignon. 2005. *Electrode having a CoS layer thereon, process or preparation and uses thereof*. Brevet américain **US2005089681** publié le 28 avril 2005 et brevet international **WO2005040458** publié le 6 mai 2005.
 19. Bourguignon, B. 2000. *Cellule photovoltaïque électrochimique : modification de la cathode et étude des propriétés de transport dans l'électrolyte gel*. Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 122p.
 20. Walden, P., *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 1800 (1914).
 21. Hurley, F. H. et T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98** 203 (1951).
 22. Garcia, B., S. Lavallée, G. Perron, C. Michot et M. Armand, *Electrochim. Acta*, **49**(7) 4583 (2004).
 23. Bonhôte, P., A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram et M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**(5) 1168 (1996).
 24. Ballard, D. G. H., Cheshire, P., Mann, T. S. et Przeworski, J., *Macromolecules*, **23** 1256 (1990).
 25. Renard, I. 1997. *Étude d'un électrolyte de gel devant être employé dans une cellule photovoltaïque*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, 107 p.
 26. Hong, H., C. Liqun, H. Xuejie, et X. Rongkian, *Electrochim. Acta*, **37** 1671 (1992).

-
27. Mac Callum, J. R. et C. A. Vincent. 1987. *Polymer Electrolyte Reviews*. London: Elsevier Applied Science.
 28. Mendolia, M. et G. C. Farrington, *Chem. Mater.*, **5** 174 (1993).
 29. Philias, J.-M. 1995. *Étude d'un nouvel électrolyte polymère utilisé dans une cellule photovoltaïque électrochimique solide*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, 118 p.
 30. Bonhke, O., G. Frand, M. Rezrazi, C. Rousselot, et C. Truche, *Solid State Ionics*, **66** 97 (1993).
 31. Cazzanelli, E., G. Mariotto, G. B. Appetecchi, F. Croce, et B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40** 2379 (1995).
 32. Edmondson, C. A., M. C. Wintersgill et J. J. Fontanella, *Electronic Conference on Solid Electrolytes in Sciences and Technology*, Internet, 1-30 juin 1995.
 33. Voice, A.M., J. P. Soutall, V. Rogers, K. H. Matthews, G. R. Davies, J. E. Mac Intyre et I. M. Ward, *Polymer*, **35**(16) 3363 (1994).
 34. Stallworth, P. E., S. G. Greenbaum, F. Croce, S. Slane et M. Salomon, *Electrochim. Acta*, **40** 2137 (1995).
 35. Malservisi, M. 1994. *Étude d'une nouvelle classe de matériaux pouvant être utilisés dans les accumulateurs au lithium*. Mémoire de maîtrise, Montréal, Université du Québec à Montréal, 106 p.
 36. Hammami, A. et B. Marsan. 2006. *Redox Couples, Compositions and Uses Thereof*. Brevets provisoires PCT **2,541,232** et US déposés le 29 mars 2006.
 37. Essiembre, S. 2006. *Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique*, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, 223 p.
 38. International Programme on Chemical Safety. 2003. *Concise International Chemical Assessment Document N° 49, Thioureas*, Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, Geneva.
 39. Hussian, M. H. et E. J. Lien, *J. Med. Chem.*, **14**(2) 138 (1971).
 40. Simoyi, R. H. et I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **91**(19) 5124 (1987).

-
41. Galiński, M., A. Lewandowski et I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, **51** 557 (2006).
 42. Southampton Electrochemistry Group. 1985. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester (England): Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, p. 251-283.
 43. Princeton Applied Research. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Application note AC-1, 13 p.
 44. Villullas, H. M. et R. G. Ernesto, *J. Phys. Chem. B*, **109**(18) 9166 (2005).
 45. Kissinger, P. T. et W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **60**(9) 702 (1983).
 46. Denk, M. K., S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul et A. J. Lough, *Chem. Eur. J.*, **7**(20) 4477 (2001).
 47. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST). *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*. Japon, Consultation en juillet 2006, Mise à jour le 4 avril 2006, URL de cette page : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>.
 48. Ohzuku, T., H. Yoshizawa et K. Nakura. 2005. *Non-aqueous electrolyte secondary battery*. Brevet européen **EP1530248** obtenu le 11 mai 2005.
 49. Hocevar, S. et A. Krzan. 2005. *Ion-Conducting Composite Membrane*. Brevet international **WO2005045976** obtenu le 19 mai 2005.
 50. Smith, W. N. et J. McClosky. 2005. *Non-Aqueous Electrolytes for Electrical Storage Devices*. Brevet américain **US6902684** obtenu le 7 juin 2005.
 51. Macomber, R. S. 1998. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. New York (NY): John Wiley & Sons, Inc., pp.215-243.
 52. Skoog, D. A., D. M. West et J. F. Holler. 1997. *Chimie analytique*. Trad. de l'anglais et révision scientifique par C. Buess-Herman, J. Dauchot-Weymers et F. Dumont. Bruxelles (Paris) : De Boeck Université, p. 592-597.
 53. Alpert, N. L., W. E. Keiser et H. A. Szymanski, 1970. *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press (New York): Plenum Publishing Corporation.
 54. Aitken, G. B., J. L. Duncan et G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc. A*, 2695 (1971).
 55. Lin-Vien, D., N. B. Colthup, W. G. Fateley et J. G. Grasselli. 1991. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Boston et Toronto: Academic Press, Inc, pp. 225-250, 476-490.
 56. Chung, S. H., K. R. Jeffrey et J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **94** 1803 (1991).

-
57. Voice, A. M., J.P. Southall, V. Rogers, K. H. Matthews, G. R. Davies, J. E. MacIntyre et I. M. Ward, *Polymer*, **35**(16) 3363-3372 (1994).
58. J.M. Fraile *et al.* *Tet. Asym.* **12**, 1891, (2001).
59. Kang, M. G., K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, N.-G. Park, J. S. Hong et K.-J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(7) E257-E260 (2004).
60. Fotouhi, L., N. Farzinnegad, M. M. Heravi et Sh. Khaleghi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**(12) 1751 (2003).
61. Bernstein, P. et M. N. Hull, *J. Electroanal. Chem.*, **28** App. 1-5 (1970).
62. Hull, M. N et P. Bernstein. 1970. *Extended Abstracts 21st Meeting C.I.T.C.E.* (Prague, octobre 1970), p.373.
63. Bullerwell, R. A. F., *J. Polarogr.*, **8** 2 (1962).
64. Bullerwell, R. A. F., *J. Polarogr.*, **12** 12 (1966).